Lavinia TOFAN

ASPECTE FUNDAMENTALE DIN CHIMIA MEDIULUI

PERFORMANTICA

Scanned with OKEN Scanner

LAVINIA TOFAN

ASPECTE FUNDAMENTALE DIN CHIMIA MEDIULUI

PERFORMANTICA
IAŞI, 2004

Scanned with OKEN Scanner

EDITURA „PERFORMANTICA“,
Iaşi, B-DUL CAROL I, nr. 3-5,
performantica@inventicaincd.ro
tel./fax. 0232 214763

EDITURĂ ACREDITATĂ DE CNCSIS BUCUREŞTI, 142/30.06.2003

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României:

TOFAN, Lavinia
Aspecte fundamentale din chimia mediului / Lavinia Tofan – Iaşi: Performantica, 2004
192 p., 24 cm, Bibliogr.
ISBN 973-7994-97-3

Referenţi ştiinţifici:

Prof.univ.dr.chim. Raluca Mocanu

Conf.univ.dr.chim. Doina Bîlbă

Consilier editorial:
Prof. univ. dr. Traian D. Stănciulescu

Secretar editorial:
Octav Păuneţ

© Toate drepturile asupra acestei ediţii şi asupra acestui volum aparţin Autorului şi Editurii „PERFORMANTICA“, Iaşi, România

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Între om şi mediul înconjurător există o relație indisolubilă. În cadrul actualei dezvoltări tehnice şi sociale, modificările mediului ambiant se accelerează într-un asemenea ritm, încât echilibrul natural compensator al proceselor biosferei şi capacitatea de adaptare a organismului uman sunt adesea depăşite. Poluarea mediului ambiant şi exploatarea neraţională a resurselor naturale tind să afecteze grav echilibrul om – mediu.

În acest context , una dintre principalele probleme ale societății contemporane este protejarea Pământului împotriva unor daune inutile şi ireversibile.

Atingerea acestui obiectiv impune abordarea dintr-o nouă perspectivă a mediului ambiant. În această abordare, chimia ca ştiința despre structura şi transformările substanțelor , care descrie compoziția şi proprietățile mediului ambiant la nivel atomo – molecular , joacă un rol determinant.

Această lucrare este o primă încercare a autoarei de prezentare sistematizată a celor mai importanți factori ai mediului ambiant (apă, aer, sol) şi a poluării lor. Materialul se adresează, în principal, studenților de la masterul **Energie şi mediu** - Facultatea de Electrotehnică.

Cursul a fost elaborat în conformitate cu programa analitică a disciplinei de Chimia şi Fizica Mediului. Sunt prezentate succint aspectele esențiale ale cursului predat masteranzilor, care vizează :

- descrierea principalilor factori naturali ai mediului ambiant ;
- proprietățile fizice şi chimice ale constituenților reprezentativi ai acestor factori de mediu ;
- impactul poluării asupra acestor caracteristici.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

I.	**INTRODUCERE**	**9**
I.1.	Structura şi compoziţia Pământului	9
I.2.	Mediul ambiant	14
I.3.	Poluarea mediului ambiant	16
II.	**APA – SUBSTANŢA FUNDAMENTALĂ A PLANETEI**	**21**
II.1.	Importanţa, structura şi proprietăţile apei	21
II.1.1.	Importanţa apei	21
II.1.2.	Structura apei	22
II.1.3.	Proprietăţile fizice ale apei	24
II.1.4.	Proprietăţile chimice ale apei	26
II.1.4.1.	Proprietăţile de solvent ale apei	27
II.1.4.2.	Produsul ionic al apei. Noţiunea de pH	35
II.1.4.3.	Apa ca solvent standard	36
II.1.4.4.	Reacţii de hidroliză	38
II.1.4.5.	Proprietăţile oxido-reducătoare ale apei	39
II.2.	Compoziţia chimică şi clasificarea apelor	40
1 II.2.1.	Ape naturale	41
II.2.1.1.	Ape meteorice	43
II.2.1.2.	Ape de suprafaţă	44
II.2.1.3.	Ape subterane	47
II.2.2.	Ape de consum	49
II.2.2.1.	Indicatori de calitate ai apelor	51
II.2.2.1.1.	Indicatori organoleptici	51
II.2.2.1.2.	Indicatori fizici	51
II.2.2.1.3.	Indicatori fizico-chimici	53
2 II.2.2.1.4.	Indicatori chimici şi biochimici	54
II.2.2.1.5.	Indicatori bacteriologici	56
II.2.2.1.6.	Condiţii de radioactivitate	57
II.2.2.2.	Apă utilizată de populaţie- APA POTABILĂ	57
II.2.2.3.	Apa utilizată în industrie	59
II.2.2.4.	Apa utilizată în agricultură	61
3 II.2.3.	Ape uzate	61

Scanned with OKEN Scanner

II.2.3.1.	Ape uzate menajere	63
II.2.3.2.	Ape uzate industriale	64
II.3.	Poluarea apelor	66
II.3.1.	Definirea şi caracterizarea formelor de poluare a apelor	66
II.3.2.	Elemente distinctive în poluarea apelor	69
II.3.3.	Poluarea industrială a apei	71
II.3.4.	Protecţia calităţii apelor	75
III.	**ATMOSFERA – ÎNVELIŞUL GAZOS AL SCOARŢEI TERESTRE**	**81**
III.1.	Particularităţile atmosferei	81
III.1.1.	Importanţa atmosferei	81
III.1.2.	Structura stratificată a atmosferei	82
III.1.3.	Compoziţia chimică naturală a aerului atmosferic	84
III.1.4.	Caracterizarea fizico-chimică a aerului	86
III.1.4.1.	Caracteristici fizico-chimice	86
III.1.4.2.	Acţiunea chimică a aerului	90
III.2.	Caracterizarea celor mai reprezentative gaze atmosferice	91
III.2.1.	Azotul molecular	92
III.2.2.	Oxigenul şi compuşii săi	96
III.2.2.1.	Oxigenul molecular	96
III.2.2.2.	Ozonul	100
III.2.2.3.	Oxizii carbonului	101
III.2.2.3.1.	Monoxidul de carbon	101
III.2.2.3.2.	Dioxidul de carbon	103
III.2.2.4.	Oxizii azotului	108
III.2.2.4.1.	Monoxidul de azot	109
III.2.2.4.2.	Dioxidul de azot	110
III.2.2.5.	Dioxidul de sulf	111
III.2.3.	Argonul	114
III.3.	Poluarea atmosferei	115
III.3.1.	Definirea şi particularităţile poluării aerului	115
III.3.2.	Poluanţi atmosferici	119
III.3.2.1.	Definirea şi clasificarea poluanţilor atmosferici	119
III.3.2.2.	Poluanţi ai aerului formaţi prin procese fotochimice	123

Scanned with OKEN Scanner

III.3.2.3.	Poluanţi secundari implicaţi în ploile acide	126
III.3.2.4.	Modalităţi specifice de exprimare a concentraţiei poluanţilor atmosferici	127
III.3.3.	Surse de poluare a aerului	128
III.4.4.	Protecţia calităţii aerului	132
IV.	**SOLUL – COMPONENTĂ CHEIE A CICLURILOR CHIMICE DIN MEDIUL AMBIANT**	**135**
IV.1.	Natura şi compoziţia chimică a solurilor	135
IV.1.1.	Elemente definitorii ale solurilor	135
IV.1.2.	Materialul mineral al solului	138
IV.1.2.1.	Generarea compuşilor anorganici ai solului prin alterarea rocilor şi mineralelor	141
IV.1.2.1.1.	Alterarea fizică	141
IV.1.2.1.2.	Alterarea chimică	142
IV.1.2.2.	Argilele	146
IV.1.3.	Materia organică a solului	147
IV.1.3.1.	Biomasa	149
IV.1.3.2.	Humusul	153
IV.2.	Proprietăţile solurilor	155
IV.2.1.	Proprietăţi fizice	156
IV.2.1.1.	Textura solului	156
IV.2.1.2.	Porozitatea solului	157
IV.2.1.3.	Densitatea solului	158
IV.2.1.4.	Permeabilitatea solului	159
IV.2.1.5.	Capilaritatea solului	161
IV.2.1.6.	Selectivitatea solului	162
IV.2.1.7.	Temperatura solului	162
IV.2.2.	Proprietăţi chimice	163
IV.2.2.1.	Reacţii de schimb ionic	164
IV.2.2.2.1.	Reacţii de schimb cationic	164
IV.2.2.2.2.	Reacţii de schimb anionic	165
IV.2.2.2.	Reacţii de retrogradare	165
IV.2.2.3.	Caracterizarea acido – bazică	166
IV.2.2.4.	Capacitatea de tamponare	168

Scanned with OKEN Scanner

IV.2.2.5.	Reacţii redox	170
IV.2.3.	Activitatea biologică	171
IV.3.	Poluarea solurilor	172
IV.3.1.	Particularităţile poluării solurilor	172
IV.3.2.	Tipuri reprezentative de poluanţi ai solului	175
IV.3.2.1.	Reziduuri menajere şi zootehnice	175
IV.3.2.2.	Agenţi biologici	177
IV.3.2.3.	Reziduuri anorganice – metale grele	177
IV.3.2.4.	Reziduuri radioactive	179
IV.3.3.	Agricultura şi industria – principalele activităţi generatoare de poluare a solului	181
IV.3.3.1.	Poluarea agricolă	181
IV.3.3.2.	Poluarea industrială	184
IV.3.4.	Asigurarea calităţii solului	186
IV.3.4.1.	Noi tendinţe – tratarea enzimatică a deşeurilor	187
	BIBLIOGRAFIE	191

Scanned with OKEN Scanner

I. INTRODUCERE

I.1. STRUCTURA ŞI COMPOZIŢIA CHIMICĂ A PĂMÂNTULUI

Pământul este considerat un sistem închis foarte complex , al cărui conținut total de materie este constant .

Nivelul cunoaşterii ştiințifice actuale acreditează *sinteza nucleară stelară* ca fiind procesul fundamental prin care s-au format şi se formează elementele chimice constitutive ale Pământului. În acest context , formarea Pământului poate fi explicată pe baza unei succesiuni de procese fizice şi chimice , inițiate în momentul producerii evenimentului cunoscut sub denumirea de „Big Bang"

„Big Bang" desemnează explozia ipotetică care a marcat originea Universului , în urmă cu 10 – 20 bilioane de ani. Teoria „Big Bang" formulează ipoteza conform căreia , într-un anumit moment al modelării Universului , condițiile de temperatură şi presiune foarte ridicate au favorizat explozia materiei supercondensate (particule elementare). Expansiunea Universului s-a produs prin dispersarea materiei în spațiul înconjurător. Atracția gravitațională a determinat regruparea materiei în zone bine definite. Astfel, majoritatea masei de material s-a concentrat în *Soare* , care a generat suficientă căldură pentru a iniția procesul de fuziune nucleară. Din materialul neinclus în soare s-au format *planetele* printr-un proces a cărui evoluție poate fi descrisă astfel : granule fine de praf → granule mari de praf → microparticule → macroparticule → pietriş → sfere mici → sfere mari → planete mici → planete mari.

Soarele, cu o vechime de aproximativ 4,7 bilioane de ani , este centrul sistemului solar. Valoarea medie a diametrului său este de 1 392 000 km. Constituentul principal al soarelui este *hidrogenul* , care reprezintă aproximativ 70% din compoziția sa. La temperaturile de ordinul milioanelor de grade din interiorul Soarelui , hidrogenul se transformă prin reacții nucleare în elementul heliu. Se estimează existența unui atom de heliu la fiecare zece atomi de hidrogen. În Soare au fost identificate şi câteva zeci de

Scanned with OKEN Scanner

alte elemente, a căror proporție nu depășește 1%. În cursul reacțiilor de fuziune nucleară pin care hidrogenul este convertit în heliu, se degajă cantități uriașe de energie. Energia radiantă solară care ajunge la suprafața Pământului este suficientă pentru a întreține viața pe o distanță orientativă de 150 000 000 de km.

Pământul este a treia planetă de la Soare , formată acum circa 4,6 bilioane de ani. Poate fi descris, în mod simplificat , ca o sferă puțin turtită , având o rază medie de circa 6370 km.

Pământul este considerat o *planetă diferențială* . În exterior ,Pământul este constituit dintr-o crustă solidă , *litosfera.*. Sub litosferă se găsește o zonă de materie vâscoasă , *pirosfera* , care înconjoară , la rândul ei un miez solid numit *barisferă.* Pe litosferă se află mase de apă (oceane, mări, lacuri, ape curgătoare etc.) care alcătuiesc așa – numita *hidrosferă.* Litosfera și hidrosfera sunt înconjurate de o pătură de substanțe gazoase care constituie *atmosfera.* (figura I.1)

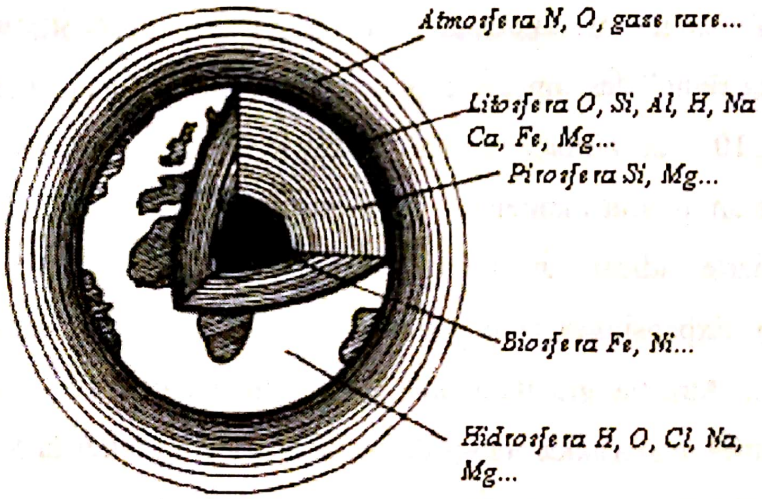


Figura I.1. Structura Pământului

Biosfera reprezintă pătura subțire de apă, aer și sol care înconjoară Pământul și în care își desfășoară viața omul și celelalte viețuitoare

Evidențierea acestor zone în structura Pământului este rezultatul transformărilor suferite în decursul timpului de materialul său constitutiv. Evoluția acestor procese a fost marcată de trei stadii importante :

- diferențierea primară a elementelor în interiorul planetei ;
- diferențierea secundară a elementelor în funcție de dimensiunile ionice relative , capacitățile adezive și solubilitățile lor ;

Scanned with OKEN Scanner

- diferențierea terțiară , care implică interacțiunea litosferei cu hidrosfera și cu atmosfera .

Probabil că aceste trei tipuri de procese s-au desfășurat simultan , pe parcursul unui anumit număr de cicluri. În timp, pe măsură ce Pământul a pierdut o proporție considerabilă din căldura generată prin dezintegrare radioactivă , intensitatea forței motrice a diferențierii primare și secundare s-a diminuat. Angrenajul vieții moderne este condiționat numai de diferențierea terțiară , care operează și în prezent.

Studiul direct al compoziției chimice a planetelor din sistemul nostru solar a detectat prezența unor substanțe formate din : hidrogen, carbon , azot și alte câteva elemente (tabelul I.1) .

Tabelul I.1. Abundența elementelor chimice în Univers și pe Pământ (% de masă)

UNIVERS	PĂMÂNT	LITOSFERĂ	OCEANE	ATMOSFERĂ	BIOSFERĂ
Hidrogen	Fier	Oxigen	Oxigen	Azot	Oxigen
77	35	46,6	85,8	75,5	53
Heliu	Oxigen	Siliciu	Hidrogen	Oxigen	Carbon
21	29	29,5	11	23,2	39
Oxigen	Siliciu	Aluminiu	Clor	Argon	Hidrogen
0,8	14	8,2	1,94	1,3	6,6
Carbon	Magneziu	Fier	Sodiu	Carbon	Azot
0,3	14	5,0	1,05	$9,3 \times 10^{-3}$	0,5
Neon	Sulf	Calciu	Magneziu	Neon	Calciu
0,2	2,9	3,6	0,13	$1,3 \times 10^{-3}$	0,4
Fier	Nichel	Sodiu	Sulf	Kripton	Potasiu
0,1	2,4	2,8	0,09	$4,5 \times 10^{-4}$	0,2
Siliciu	Calciu	Potasiu	Calciu	Heliu	Siliciu
0,07	2,1	2,6	0,041	$7,2 \times 10^{-5}$	0,1
Azot	Aluminiu	Magneziu	Potasiu	Xenon	Fosfor
0,06	1,8	2,1	0,039	4×10^{-5}	0,1
Magneziu	Sodiu	Titan	Brom	Hidrogen	Magneziu
0,06	0,3	0,57	0,007	$2,3 \times 10^{-5}$	0,1
Sulf	Fosfor	Hidrogen	Carbon	Sulf	Sulf
0,04	0,2	0,22	0,03	7×10^{-8}	0,07

Scanned with OKEN Scanner

În afara celor zece elemente majore prezentate în tabelul I.1, în compoziția chimică a Pământului mai intră încă 80 de elemente. Din totalitatea celor 90 de elemente care alcătuiesc planeta noastră, 81 prezintă cel puțin câte un izotop stabil.

Repartiția acestor elemente în cuprinsul Pământului depinde de comportarea lor chimică și de proprietățile fizice ale compușilor lor stabili. Pe baza acestor criterii, elementele constitutive ale Pământului se grupează în :

- *litofile* .Sunt elementele care au tendința marcată de a se combina cu oxigenul. Elementele litofile (litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiul, magneziu, calciu, bariu, aluminiu, siliciu, fosfor, crom , uraniu, fluor , clor, brom, iod ș.a.) se concentrează , în special, în litosferă sub formă de oxizi.
- *calcofile*. Aceste elemente sunt caracterizate prin afinitatea pentru sulf. Sunt reprezentate de cupru, argint, zinc, cadmiu, mercur ,arsen ș.a , a căror prezență este predominantă tot în litosferă , sub formă de sulfuri .
- *siderofile*. Sub această denumire sunt desemnate elementele fier și nichel care sunt predominante în miezul planetei .
- *atmosfile*. În această grupă sunt cuprinse azotul, hidrogenul (și compușii lor volatili), gazele nobile care se concentrează în atmosferă .

Între constituenții naturali, se remarcă, prin importanța lor pentru viață, o clasă de elemente și specii chimice înrudite .

Speciile chimice utilizate de microorganisme pentru întreținerea funcțiilor lor (viață, creștere și reproducere) poartă denumirea de *nutrienți* .

Elementele chimice indispensabile vieții se numesc **elemente esențiale** sau **bioelemente.** Până în prezent au fost identificate 30 de bioelemente, cu grade diferite de implicare în procesele vitale (tabelul I.2.)

Bioelementele pot fi grupate în :

- ***macro - nutriente ;***
- ***micro – nutriente .***

Printre elementele ***macro – nutriente***, indispensabile organismelor vii în cantități semnificative, se pot menționa: oxigenul, carbonul, hidrogenul, azotul, calciul, fosforul, sulful, potasiul și magneziul. Aceste nouă elemente (sau numai unele dintre ele) contribuie la constituirea tuturor organismelor animale și vegetale.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele ***micro – nutriente*** își manifestă funcțiile în cantități de ordinul urmelor. Cele mai importante sunt : vanadiul, cromul, molibdenul, manganul, fierul, cobaltul, nichelul, zincul, staniul, borul, arsenul, seleniul, clorul și iodul. Cercetări recente au identificat potențialul de micronutrienți al unor elemente precum cadmiul, germaniul, bariul și bromul.

Tabelul I.2. Elemente și specii chimice esențiale pentru biosferă

Element esențial	Specii chimice asociate	Funcțiile importante
MACRONUTRIENȚI		
Calciul (Ca)	Ca^{2+}	- Constituent al oaselor, cochiliilor și smalțului. -Element cheie în formarea și dezvoltarea pereților celulari . - Activator al enzimelor în timpul contracțiilor musculare
Clorul (Cl)	Cl^-	- Important pentru echilibrul ionic și osmotic - Constituent al acidului clorhidric din sucul gastric; - Implicat în transportul dioxidului de carbon în sânge
Magneziul (Mg)	Mg^{2+}	- Face parte din structura clorofilei ; - Constituent al oaselor și dinților ; - Cofactor pentru multe enzime
Azotul (N)	NO_3^- , NH_4^+	- Vital pentru sinteza proteinelor, acizilor nucleici etc.
Fosforul (P)	PO_4^{3-}, $H_2PO_4^-$	-Vital pentru sinteza adenozin – trifosfatului (ATP), acizilor nucleici și a unor proteine ; - Intră în compoziția oaselor și a smalțului dentar
Potasiul (K)	K^+	- Implicat în echilibrul ionic și osmotic , transmiterea impulsurilor nervoase și menținerea potențialelor electrice de-a lungul membranelor - Cofactor în fotosinteză și respirație
Sodiul (Na)	Na^+	- Atribuțiile vitale ale sodiului sunt similare cu cele ale potasiului
Sulful (S)	SO_4^{2-}	- Vital pentru sinteza proteinelor și a altor compuși organici
MICRONUTRIENȚI		
Cobaltul (Co)	Vitamina B_{12}	Dezvoltarea globulelor roșii
Fluorul (F)	Fluorură de calciu	Întră în constituția smalțului dentar și a oaselor
Iodul (I)	Tirosinaza	Hormon care controlează viteza proceselor metabolice
Manganul (Mn)	Fosfataze	Vitale pentru dezvoltarea oaselor

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel I.2.)		
Cuprul (Cu)	Hemocianina Plastocianina Oxidaza citocromică Tirosinaza	Transportoare de oxigen în unele nevertebrate Transportoare de electroni în fotosinteză Transportoare de electroni în respirație Vitală pentru sinteza melaninei
Fierul (Fe)	Grupa haem din hemoglobină și mioglobină Citocromi	Purtătoare de electroni în fotosinteză și respirație Vitali pentru sinteza clorofilei
Molibdenul (Mo)	Nitrat reductaza Nitrogenaza	Implicată în reducerea nitratului la nitrit în cursul sintezei aminoacizilor din plante. Vitală pentru fixarea azotului
Zincul (Zn)	Alcool dehidrogenaza Anhidraza carbonică	Respirația anaerobă în plante Transportul dioxidului de carbon în sângele vertebratelor

Aceste elemente şi combinaţiile lor se mişcă continuu în şi între apă , aer şi sol, ajungându-se la completarea unui număr foarte mare de cicluri cu faze biologice , geologice şi chimice , denumite *cicluri biogeochimice*. Această denumire evidenţiază faptul că forţa motrice , determinantă este componenta biologică , a cărei activitate se reflectă pasiv în mediu. Aceste cicluri sunt înlănţuite şi interdependente .

Energia necesară în aceste cicluri provine, predominant , de la Soare. Nu poate fi neglijat nici aportul suplimentar din partea energiei interne a Pământului.

Ciclurile biogeochimice pot fi definite ca totalitatea proceselor din biosferă care se referă la evoluţia unui anumit element chimic. Ele vizează , în principal, evoluţia ciclică a elementelor în cadrul materiei vii.. Această succesiune de transformări recapitulează evoluţia unui element sau grup de atomi, cu manifestarea tuturor funcţiilor sale posibile în organizarea materiei vii. Trebuie precizat că şi din punct de vedere al evoluţiei , chiar şi între elementele cele mai simple există deosebiri majore.

I.2. MEDIUL AMBIANT

Componentele naturale şi artificiale ale Pământului în care se desfăşoară viaţa alcătuiesc o entitate denumită *mediul ambiant.*

În conformitate cu Legea Protecţiei Mediului în România (numărul 137/1995), mediul este definit ca „ ansamblul de condiţii şi elemente naturale ale Terrei : apa, aerul, solul şi subsolul, toate materiile organice şi anorganice , precum şi fiinţele vii ,

Scanned with OKEN Scanner

sistemele naturale în interacţiune , cuprinzând toate elementele enumerate anterior , inclusiv valorile materiale şi spirituale".

Mediul are , în egală măsură , un *sens topografic* (locul sau biotopul) şi un *sens funcţional* pe care-l imprimă :

- factorii fizici (aer, apă , lumină , substrat etc.);
- factorii biologici (hrană , boli, presiunea populaţiei etc.)

Pe scara geologică a timpului , natura s-a servit de legi proprii care au asigurat evoluţia mediului ambiant până la complexitatea şi plenitudinea lui actuală. Una dintre aceste legi , predominantă în modelarea Universului este *legea echilibrului* , a cărei acţiune poate fi observată de la o simplă reacţie chimică de laborator până la marea lege a atracţiei universale. Deosebit de pregnantă este manifestarea acestei legi în fiinţele vii, care s-au dezvoltat , au trăit şi s-au perfecţionat, unele în raport cu altele , într-un mediu fizico – chimic dat.

Astfel, *echilibrele chimice* care se stabilesc în umorile din organisme asigură reproductibilitatea parametrilor de efectuare a proceselor metabolice. *Echilibrele enzimatice* oferă posibilitatea conducerii programate a dezvoltării organismelor şi a proceselor fiziologice caracteristice. Echilibrarea exigenţelor indivizilor (hrană, apă, climat) cu accesibilităţile externe asigură viaţa lor .

Specia umană, care nu poate trăi în afara acestor condiţii de echilibru ,a căutat ca, prin capacitatea ei de a raţiona să perfecţioneze factorii de mediu favorabili vitalităţii (reproducere, dezvoltare) şi să lupte împotriva factorilor defavorabili (maladii, moarte).

Transformările economico – sociale care au caracterizat secolul XX au dus la modificări esenţiale ale condiţiilor de viaţă şi de muncă din colectivităţile umane şi au determinat , totodată, importante schimbări în întreaga lume vegetală şi animală. Într-o perioadă scurtă de timp, neglijabilă pentru desfăşurarea proceselor naturale din mediul ambiant , deşeurilor legate direct de activitatea fiziologică li s-au adăugat şi li se adaugă continuu, în progresie geometrică , reziduurile provenite dintr-o gamă extrem de variată de activităţi ale omului contemporan. Acestea tind să altereze fizic şi chimic mediul natural pe care l-au modelat erele geologice.

Scanned with OKEN Scanner

În aceste condiții , specia umană , cu toată superioritatea ei intelectuală , riscă să se găsească situată în ipostaze contrare acelora care-i asigură o comportare normală ; echilibrele biologice pot să se rupă, procesele fiziologice intime pot fi blocate datorită intervenției unor factori pur artificiali.

Omul trebuie să aprofundeze cunoștințele legate de unitatea mediului înconjurător și de totalitatea legăturilor intime dintre toți factorii săi, astfel încât să aibă capacitatea de a insera, în acest complex de structuri și fenomene obiective, adaosul activităților sale , folosind , dar și respectând legitățile preexistente.

Deoarece întreaga viață și activitatea economică depind, în ultimă instanță , de mediul ambiant, se poate afirma că o economie puternică și un mediu sănătos sunt țeluri care nu se exclud reciproc , ci dimpotrivă se întrepătrund.

I.3. POLUAREA MEDIULUI AMBIANT

Poluarea mediului ambiant a atins astăzi cote alarmante pentru toate statele lumii. Conform unui raport al Organizației Mondiale a Sănătății , dat publicității în iunie 2004, poluarea mediului este responsabilă pentru decesul, în Europa, a unei treimi din persoanele cu vârsta de până la 18 ani.

Complexitatea, diversitatea și gravitatea problemelor de poluare imprimă oricărei definiții asociate acesteia un grad înalt de incertitudine.

Într-o accepțiune largă , *poluarea reprezintă principala acțiune cu caracter nociv exercitată de om asupra mediului ambiant.* Termenul de poluare derivă din limba latină , în care „polluoere" are semnificația de a murdări , a profana, a degrada.

Agenții poluanți -sau simplificat- *poluanții* pot fi definiți ca prezențe neuzuale și indezirabile în ambianța umană (componente fizice, chimice, biologice) care periclitează echilibrele ecologice, îngreunează activitatea economică sau atacă sănătatea, confortul fizic și moral al omului , în condițiile existenței sale pe Pământ. Se impune precizarea faptului că existența acestor factori nocivi în mediul ambiant constituie o poluare veritabilă, numai dacă depășește anumite *limite tolerabile.*

În decursul preistoriei și istoriei, „conflictul" dintre om – în general dintre viețuitoare - și mediul înconjurător a îmbrăcat diverse forme , dintre care unele au avut efecte fundamentale asupra evoluției posibile a vieții pe Pământ. Cel mai elocvent exemplu în sprijinul acestei afirmații este oferit de modificarea, în timp a caracterului

Scanned with OKEN Scanner

chimic al atmosferei (figura I.2.). În epocile geologice trecute, când organismele luau hrana fabricată de-a gata (heterotrofe), se presupune că atmosfera avea un caracter chimic reducător, fiind constituită, în principal din apă, amoniac, metan şi dioxid de carbon. Dezvoltarea vieţii a fost marcată, într-o epocă ulterioară, de apariţia pigmenţilor carotenoizi, capabili de captare şi acceptare a fotonilor necesari fotosintezei. Factorul de poluare a procesului de fotosinteză a fost reprezentat de un deşeu foarte periculos pentru organismele heterotrofe respective-oxigenul liber. Cu trecerea timpului, caracterul chimic al atmosferei s-a modificat fundamental, aceasta devenind oxidantă. Acţiunea oxidantă a fost foarte toxică pentru organismele heterotrofe, care au fost puternic afectate. Au rămas numai acelea care – prin fotosinteză – au reuşit să se adapteze modului de viaţă autotrof, adică să-şi sintetizeze singure hrana. Pentru organismele autotrofe, oxigenul liber este un element esenţial. Aşadar, funcţia unei componente a mediului s-a modificat fundamental, din poluant oxigenul devenind factor pozitiv.

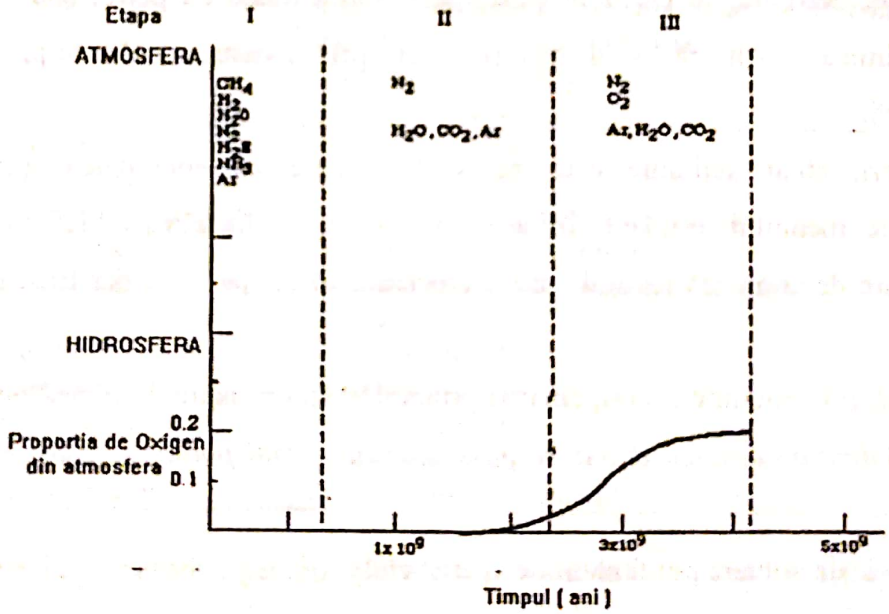


Figura I.2. Modificarea compoziţiei chimice a atmosferei

Sfera posibilităţilor de poluare a mediului ambiant este extrem de largă . Atenţia se concentrează , în principal, asupra următoarelor aspecte:

- introducerea, în circuitul materialelor, a unor elemente noi, rezultate din activitatea umană;

Scanned with OKEN Scanner

- extragerea, într-o măsură crescândă , a unor elemente componente ale biosferei;
- intensificarea fluxurilor energetice prin introducerea surselor artificiale de energie ;
- caracterul de accelerare, imprimat de activitatea umană, ciclurilor naturale.

Poluarea îşi poate pune amprenta asupra următorilor factori naturali ai mediului ambiant:

- *aerul ;*
- *apa;*
- *solul* ;
- *flora şi fauna terestră şi acvatică*

Efectele poluării se manifestă atât *direct cât şi indirect.* Astfel, chiar dacă acţiunea nefastă a agenţilor poluanţi, se manifestă la intensitate maximă asupra unuia dintre factorii de mediu menţionaţi mai sus, este afectată , într-o măsură mai mică şi calitatea celorlalţi. În majoritatea cazurilor, omul este influenţat direct de poluare. Există însă şi situaţii în care agenţii poluanţi acţionează asupra unui factor fizic sau biologic al mediului, efectele vătămătoare asupra omului manifestându-se ca o reacţie secundară. De exemplu, în cazul în care apele sunt poluate cu petrol sau cu unele substanţe chimice de sinteză , se distrug peştii şi , prin aceasta, omul este privat de o sursă de hrană.

Uneori, chiar acţiunile care nu sunt corelate cu nocivitatea înrăutăţesc caracteristicile mediului ambiant. În această situaţie se încadrează defrişările sau eroziunile care deteriorează mediul , nu îl afectează direct pe om , dar îi degradează ambianţa.

Omul, şi în anumite cazuri, chiar şi principalii factori naturali ai mediului (apă, aer, sol) *cumulează calitatea dublă de generator de agenţi poluanţi şi de vector al acestora.*

Sursele de poluare pot fi naturale şi artificiale.

➢ *Poluarea naturală* este generată de surse în care nu intervine omul. Efectele poluării naturale care guvernează clima şi relieful planetei noastre sunt reversibile. Această caracteristică definitorie a poluării naturale asigură refacerea naturii , prin conservarea ciclurilor biogeochimice vitale. Ca exemple reprezentative se pot menţiona: *cutremurele de pământ, alunecările de teren şi erupţiile vulcanice* .

➢ *Poluarea artificială* (tabelul I.3.) este consecinţa activităţilor umane şi se particularizează prin gravitatea şi interferenţa efectelor sale cu fenomenele naturale.

Scanned with OKEN Scanner

Gradul caracteristic de perturbare poate merge de la o simplă stare de disconfort până la acțiune toxică manifestă. Principale surse generatoare de poluare artificială sunt : industria , agricultura şi transporturile. Dintre acestea , la ora actuală , **industria** este considerată cea mai importantă sursă de poluare. Orizontul tangențelor poluării industriale este foarte extins , pornind de la probleme de poluare a locului de muncă şi până la consecințe ecologice de interes mondial .

Tabelul I.3. Poluanți şi surse de poluare artificială

Agentul poluant	Sursa caracteristică
ATMOSFERA	
Dioxid de sulf, oxizi de azot, monoxid de carbon, hidrocarburi	Coşurile uzinelor, țevile de eşapament ale autovehiculelor , gurile de ventilație ale întreprinderilor industriale
Particule metalice	Industria metalurgică , extracția minereurilor
Compuşi halogenați	Industria chimică ; sisteme frigorifice
SOLUL	
Deşeuri	Gospodăria orăşenească, comunală; diferite ramuri industriale
Nămol activ	Stații orăşeneşti de epurare
Cenuşă , zgură	Industria energetică ; industria metalurgică; industria chimică
Metale	Industria metalurgică ; industria chimică
Radionuclizi	Centrale atomo – electrice
APA	
Săruri minerale	Industria chimică
Particule în suspensie	Gospodăria comunală
Substanțe biogene şi solubile	Agricultura, gospodăria orăşenească
Produse petroliere	Extracția şi prelucrarea petrolului
Ioni ai metalelor grele	Industria extractivă ; construcții de maşini
Pesticide	Agricultura
Industria textilă	Coloranți , fenoli
Solvenți organici	Industria chimică
Substanțe tensioactive	Efluenți menajeri
Energie termică	Industria energetică
Substanțe radioactive	Centrale atomo- electrice

Pe baza naturii agenților poluanți şi a modului în care aceştia îşi exercită acțiunea , se disting următoarele forme principale de poluare:

- ***chimică*** – rezultat al acțiunii substanțelor chimice. Are cel mai puternic impact asupra mediului înconjurător ;
- ***fizică*** - ale cărei efecte sunt datorate intervenției unor factori fizici , astfel încât, la rândul ei poate fi : radioactivă ; termică; sonoră.
- ***biologică*** -se manifestă prin contaminări cu bacterii, virusuri etc. sau prin perturbarea echilibrelor ecologice , datorită invaziei unor specii de plante sau animale ;

Scanned with OKEN Scanner

- ***estetică***-determinată de urbanizarea necivilizată, sistematizările necorespunzătoare, amplasarea unor construcţii industriale într-un mediu asupra căruia omul şi-a făcut mai puţin simţită prezenţa.

În majoritatea cazurilor, aprecierea gradului de poluare (dăunător, nociv, critic) se face pe baza riscului sanitar. Din acest punct de vedere , domeniul concentraţiilor în care un agent poluant îşi poate manifesta potenţialul perturbator este structurat orientativ astfel :

- nivelul 1 reprezintă concentraţiile până la care şi sub care nu se constată nici un efect direct sau indirect , inclusiv modificarea reflexelor sau a reacţiilor de adaptare şi protecţie ;
- nivelul 2 corespunde concentraţiilor a căror depăşire este însoţită de o iritaţie a organelor senzoriale, reducerea vizibilităţii , efecte nocive asupra vegetaţiei ;
- nivelul 3 este caracteristic concentraţiilor la care şi peste care apar deteriorări ale funcţiilor fiziologice sau modificări generatoare de boli cronice ;
- nivelul 4 delimitează concentraţiile care produc boli acute sau decese la grupele vulnerabile ale colectivităţii .

Dacă agenţii poluanţi ar rămâne pe locul în care au fost produşi, problema poluării ar fi mult mai simplă. În realitate, aceştia se răspândesc în mediul ambiant, propagând poluarea , uneori până la nivel terestru global. Dinamica agenţilor poluanţi în mediu cuprinde :

- procese mecanice de transport, difuzie, pulverizare, agregare prin precipitare sau acumulare ;
- procese fizice de schimbare a stării de agregare, de dizolvare, adsorbţie, absorbţie etc. ;
- procese chimice prin care compoziţia este modificată ;
- procese biologice de transfer.

Poluarea este rezultanta interacţiunii tuturor acestor procese. De aceea, cunoaşterea lor este de o importanţă majoră pentru monitorizarea căilor de poluare şi a efectelor sale vătămătoare, precum şi pentru elaborarea şi realizarea metodelor de combatere a poluării.

Scanned with OKEN Scanner

II. APA – SUBSTANȚA FUNDAMENTALĂ A PLANETEI

II.1. IMPORTANȚA , STRUCTURA ŞI PROPRIETĂȚILE APEI

II.1.1. IMPORTANȚA APEI

Componentă fundamentală a mediului ambiant, apa reprezintă şi o resursă naturală esențială.

Învelişul de apă al globului terestru cuprins între atmosferă şi litosferă constituie **hidrosfera.** Deşi are calitatea de a se regenera, cantitatea de apă de pe globul terestru este totuşi limitată (tabelul II.1.). În plus, procesul de poluare îngreunează satisfacerea cerințelor mereu crescânde prin afectarea lor .

Tabelul II.1. Apa pe Pământ

Greutatea totală a apei	$1{,}4 \times 10^{18}$ tone
Volumul total de apă din oceane	1338×10^{6} km^3
Volumul total de apă subterană	234×10^{5} km^3
Apa din gheţari	240×10^{5} km^3
Volumul total de ape dulci	350×10^{5} km^3
Apa biologică	1×10^{3} km^3
Conținutul de apă al atmosferei	13×10^{3} km^3

Apa este cel mai important lichid anorganic care există natural pe Pământ , a cărui suprafață o acoperă în proporție de 70%. Proprietățile fizice şi chimice unice, asociate cu omniprezența, conferă apei atribute pe care nu le are nici o altă substanță: este indispensabilă pentru viață şi activitățile umane, dar câteodată poate fi şi periculoasă.

Rolul esențial al apei în menținerea vieții pe Pământ poate fi uşor demonstrat printr-o sumară prezentare a conținutului de apă al diferitelor viețuitoare. Astfel, apa intră în constituția corpului omenesc în proporție de 60 – 70% - aproximativ 40 de litri,

Scanned with OKEN Scanner

din care 25 de litri se găsesc în interiorul celulelor, iar 15 litri în exterior (fluidul din țesuturi și plasma sanguină). Conținutul de apă al vegetalelor variază între 50 – 75 % , al peștilor este de circa 80%, iar în plante acvatice și meduze de 90 – 95 %. Pe de altă parte, s-a estimat că, în corpul omenesc, prin oxidarea substanțelor nutritive se sintetizează zilnic 0,3 kg apă și că inima trebuie să pompeze , în sistemul vascular , 700 de litri de sânge pentru generarea energiei necesare în aceste reacții de oxidare.

Importanța biologică a apei rezultă și din implicarea ei în următoarele procese :

- metabolism (toate reacțiile metabolic se produc în soluție apoasă) ;
- fotosinteză ;
- lubrifiere (mucusul din intestinele mamiferelor ; lichidul sinovial din articulațiile vertebratelor) ;
- transportul substanțelor (glucoză, aminoacizi, nutrienți, hormoni în plasma sanguină, nutrienți în plante) ;
- transportul căldurii și controlul temperaturii.

În același timp, **apa** joacă un rol deosebit de important în **gospodărie, industrie, agricultură, transporturi , agrement** etc.

Aceste considerente justifică necesitatea preocupării pentru păstrarea calității apei, pentru depistarea la timp a elementelor toxice și găsirea celor mai adecvate mijloace de a le face inofensive.

II.1.2. STRUCTURA APEI

Apa este singurul compus chimic care se găsește în stare naturală în toate cele trei stări de agregare: gazoasă (vapori), lichidă (ploaie, lacuri, râuri , etc.) și solidă (zăpadă, grindină, gheață).

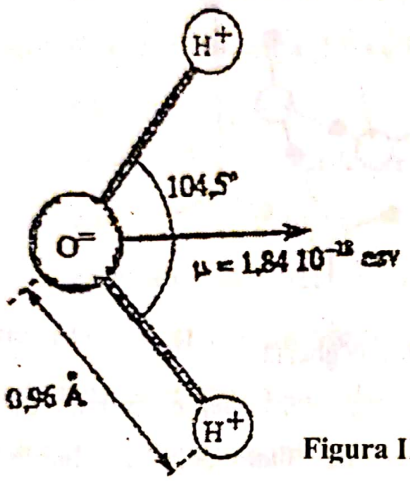
Structura apei este dependentă de starea sa de agregare, astfel :

a. în stare de ***VAPORI***, se prezintă sub formă de molecule independente. Această stare corespunde formulei **H_2O neasociate** (masa moleculară M = 18).

Molecula de apă este constituită din doi atomi de **hidrogen** și un atom de **oxigen** , uniți prin legături covalente. Pentru formarea fiecărei covalențe , hidrogenul și oxigenul pun în comun câte un electron din straturile exterioare.

Scanned with OKEN Scanner

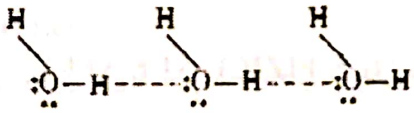
Molecula de apă este **polară.** Fiecare pereche de electroni care formează o covalenţă este atrasă spre atomul mai electronegativ, oxigenul. Acesta se încarcă parţial negativ în raport cu atomii de hidrogen încărcaţi parţial pozitiv. Polaritatea se caracterizează printr-un **moment electric molecular , $\mu = 1{,}85 \times 10^{-18}$ Debye.**



Molecula de apă are o structură ANGULARĂ (figura II.1.) , cu cele două distanţe H – O –H egale, de 0,96 angstromi şi unghiul legăturilor dintre oxigen şi hidrogen de aproximativ 105^0 ($104{,}5^0$).

Figura II.1. Structura apei în stare de vapori

b. În stare ***LICHIDĂ***, există o asociere de 2 – 6 molecule de apă ,realizată prin **legături de hidrogen.**



Legăturile de hidrogen se stabilesc prin atracţii între atomii de hidrogen (polarizaţi pozitiv) ai unei molecule şi atomul de oxigen (polarizat negativ) al unei molecule vecine.

Aceste asociaţii există individual un timp foarte scurt ; ele se desfac şi se refac necontenit, astfel încât, numărul total , statistic , dintr-o cantitate dată de apă , rămâne constant , la temperatură constantă.

c. În stare ***SOLIDĂ*** , adică la îngheţarea apei, se formează o a doua legătură de hidrogen la atomul de oxigen. În cristalul de gheaţă , fiecare atom de oxigen este înconjurat de patru atomi de hidrogen (figura II.2.), doi la distanţă mai mică (legaţi covalent) şi doi la distanţă mai mare (menţinuţi în poziţiile lor prin legături de hidrogen) .

Scanned with OKEN Scanner

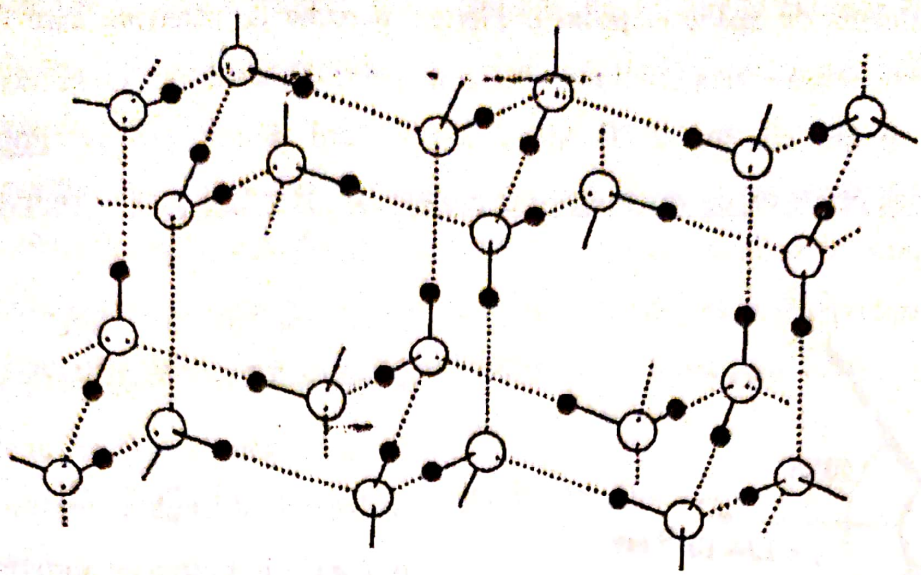


Figura II.2. Structura cristalului de gheaţă

(Sferele albe reprezintă atomi de oxigen, iar cele negre atomi de hidrogen. Liniile punctate reprezintă legături de hidrogen, iar liniile pline legături covalente).

Cristalul de gheaţă conţine numărul maxim posibil de legături de hidrogen. Deoarece legăturile de hidrogen sunt dirijate în spaţiu, moleculele apei nu ocupă poziţiile cele mai apropiate posibil , astfel încât cristalele de gheaţă au o STRUCTURĂ AFÂNATĂ.

II.1.3. PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE APEI

Datorită asocierii moleculelor sale prin legături de hidrogen, proprietăţile fizice ale apei diferă fundamental de caracteristicile altor lichide. Se poate afirma că APA ESTE UN LICHID EXCEPŢIONAL.

1. Densitatea apei

O caracteristică neobişnuită a apei este variaţia densităţii sale cu temperatura. Densitatea apei nu descreşte liniar cu temperatura ca la celelalte lichide , ci mai întâi creşte de la 0^0 C la 4^0C şi apoi scade după legea generală. Aşadar, densitatea apei prezintă un maxim la 4^0 C (997, 972 kg / m^3 la 3,98 ^{0}C).

Variaţia densităţii apei cu temperatura se explică prin influenţa temperaturii asupra asocierii moleculelor sale prin legături de hidrogen. Când cristalul de gheaţă se topeşte , un număr mare de legături de hidrogen se desfac. De aceea , în apa lichidă de

Scanned with OKEN Scanner

0^0 C o parte dintre molecule se află la distanțe mai mici unele față de altele , în comparație cu cristalul de gheață de aceeași temperatură. Drept urmare, la topirea gheții volumul apei scade , iar densitatea sa crește. Dacă se consideră încălzirea apei peste 0^0C , se petrec două fenomene antagonice :

- continuă ruperea celei de a doua legături de hidrogen , astfel încât moleculele să se poată aranja din ce în ce mai compact , iar densitatea crește (între 0^0C și 4^0C) ;
- se amplifică mișcările termice ale moleculelor , ceea ce determină o scădere a densității (ca la toate lichidele) – peste 4^0C.

Anomalia variației densității cu temperatura are o influență majoră asupra climei planetei și asupra vieții animalelor și plantelor. Apa cu temperatura de 4^0C, având densitatea mai mare decât apa mai caldă sau mai rece, se adună pe fundul mărilor și oceanelor , care , astfel , au la o adâncime mai mare de 1000 m, temperatura de 4^0C. Fiind protejate de straturile de gheață , râurile și lacurile mai adânci nu îngheață până la fund, fapt care face posibilă continuarea vieții în aceste condiții.

Densitatea apei variază și cu presiunea. Apa este un fluid elastic ; la creșterea presiunii cu o atmosferă , volumul apei scade cu aproximativ 0,0048 %.

2. Proprietăți termice

➢ **Căldura specifică sau capacitatea calorică** a apei este de 4,18 kJ/kg· ^{0}C, la temperatura de 0^0C, fiind deosebit de mare față de a altor substanțe. Datorită acestui fapt , apa poate primi sau ceda o cantitate apreciabilă de căldură , fără a-și modifica simțitor propria temperatură. Căldura specifică variază cu temperatura, prezentând un minim la 35^0C.

➢ **Căldura latentă de topire** este de 330 kJ/ kg , iar **căldura latentă de vaporizare** este de 2250 kJ / kg , la presiunea normală și la 100^0C. Ambele constante fizice au valori anormal de ridicate în comparație cu cele ale altor substanțe care conțin hidrogen.

Importanța căldurii specifice și a căldurii latente de vaporizare se referă la faptul că imensele întinderi de apă de pe suprafața Pământului constituie volanți termici. Din aceleași considerente, apa este utilizată ca fluid termoconductor.

Scanned with OKEN Scanner

3. Vâscozitatea

Faţă de celelalte lichide, influenţa presiunii asupra vâscozităţii apei este contrară. Astfel, la temperatură scăzută şi presiune joasă , apa are o vâscozitate mai mică. La creşterea presiunii , apa îşi redobândeşte structura de lichid a cărui vâscozitate creşte cu presiunea conform legii generale.

Vâscozitatea apei joacă un rol deosebit de important în metodele de tratare şi epurare a apelor.

4. Proprietăţi electrice

- **Constanta dielectrică** a apei are una dintre cele mai mari valori cunoscute şi explică puterea sa mare de ionizare.
- **Conductibilitatea electrică specifică** a apei pure , la 25^0C , este de 0,0055μS / cm.

Conductibilitatea electrică a apei creşte la dizolvarea unor săruri şi variază în funcţie de temperatură.

5. Tensiunea superficială

Tensiunea superficială a unui lichid este forţa de contracţie, în dyne, ce acţionează pe o lungime de 1cm pe suprafaţa de separaţie cu aerul. Tensiunea superficială a apei (72,7dyne/cm) este considerabil mai mare decât a celorlalte lichide.

6. Proprietăţi optice

Transparenţa apei pure este dependentă de lungimea de undă a radiaţiei electromagnetice care o străbate. Astfel , apa absoarbe puternic radiaţiile roşii şi portocalii din domeniul vizibil ; acest fenomen generează culoarea albastră a luminii transmise printr-un strat gros de apă. Spre deosebire de radiaţiile ultraviolete care trec uşor, cele infraroşii , extrem de utile din punct de vedere fizic şi biologic, pătrund greu în profunzime.

În multe cazuri, transparenţa apei se constituie într-un indicator al unor forme de poluare, şi implicit, al eficacităţii tratamentelor sale de epurare.

II.1.4. PROPRIETĂŢILE CHIMICE ALE APEI

Valoarea mare a constantei sale dielectrice (ε = 81) asigură apei proprietăţi excelente de *solvent* şi o *capacitate ionizantă* deosebită.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită energiei mari de formare a moleculei sale (242 kJ/mol), apa se caracterizează printr-o mare stabilitate chimică ; prin ridicarea temperaturii la 2500 ^{0}C, numai 10% din apă disociază. Multe elemente metalice sau nemetalice descompun apa la diferite temperaturi.

Apa participă la reacţii de hidroliză, de hidratare , de oxidare , de reducere şi , în unele cazuri are proprietăţi catalitice. Se remarcă, prin importanţa lor, reacţiile biochimice din organismele vii.

II.1.4.1. Proprietăţile de solvent ale apei

Stabilitatea deosebită, asociată cu proprietăţile electrice şi constituţia moleculară specială, conferă apei o capacitate deosebită de a forma *soluţii.*

Soluţia reprezintă un amestec omogen de două sau mai multe substanţe care nu interacţionează chimic. Substanţa care se găseşte în soluţie în proporţie mai mare se numeşte **solvent** (dizolvant).Componenta prezentă în cantitate mai mică este denumită *substanţă dizolvată* (solvit sau solut).

Totalitatea fenomenelor care descriu acţiunea dizolvantului asupra substanţei solvite defineşte *dizolvarea.*

Concentraţia unei soluţii este o mărime care indică raportul dintre cantitatea de substanţă dizolvată şi cantitatea de solvent sau soluţie (exprimată în unităţi de masă sau de volum).

După raportul de amestecare a componenţilor , soluţiile se clasifică în :

- *saturate*, în care, în condiţii date de temperatură şi presiune, s-a atins raportul maxim de amestecare;
- *nesaturate*, care au un conţinut de substanţă dizolvată mai mic decât cel corespunzător soluţiilor saturate ;
- *suprasaturate* , care conţin cantităţi de solvit mai mari decât soluţiile saturate.

Atât în natură cât şi în tehnică sau în viaţa de toate zilele, **apa este cel mai important solvent.** Apa dizolvă :

- *gaze*: dioxid de carbon (CO_2); dioxid de sulf (SO_2); amoniac (NH_3); hidrogen sulfurat (H_2S) etc.
- *lichide* : acid sulfuric (H_2SO_4) ; alcool etilic (C_2H_5OH) etc.

Scanned with OKEN Scanner

Lichidele care se amestecă în orice proporţie cu apa sunt complet miscibile .

Lichidele care se dizolvă numai parţial în apă se numesc lichide nemiscibile .

- *solide* : clorură de sodiu (NaCl) ; zahăr ; etc.

Trebuie precizat că în afară de apa chimic pură , sintetizată în laborator, sau practic pură obţinută prin distilări repetate sau prin deionizări cu schimbători de ioni, restul apelor, indiferent de proveniență sau de domeniul utilizării sunt soluții ale diferiților componenți în apă.

A. Soluții de electroliți.

Din punct de vedere al comportării soluțiilor obținute prin dizolvarea lor în apă, substanțele chimice se clasifică în :

- *neelectroliți*, care formează soluții ce nu conduc curentul electric (majoritatea substanțelor organice : alcoolii , aldehidele, zaharurile, hidrocarburile) ;
- *electroliți*, ale căror soluții conduc curentul electric (majoritatea substanțelor anorganice : acizi, baze , săruri)

În soluțiile apoase de electroliți se desfăşoară procese care generează ioni pozitivi (cationi) şi negativi (anioni) , prin intermediul cărora se realizează transportul curentului electric.

Fenomenul de punere în libertate a ionilor din molecula unui electrolit prin dizolvare se numeşte *disociere electrolitică (ionică)*.

Pentru descrierea acestui proces se utilizează două mărimi :

- gradul de ionizare (disociere) , notat cu α ;
- constanta de disociere , K_d

Gradul de disociere α se defineşte prin fracţiunea ionizată dintr-un mol de electrolit sau prin raportul dintre numărul de molecule ionizate (disociate) şi numărul total de molecule dizolvate. Are valori cuprinse între 0 şi 1 ($0 < \alpha < 1$).

Procentul de ionizare (disociere) ,α % este egal cu 100 α şi variază între 0 şi 100. Electroliții pot fi diferențiați pe baza valorilor procentului de ionizare astfel :

- electroliți tari , pentru α >30% , în a căror categorie sunt cuprinşi : acidul clorhidric, acidul azotic ,acidul sulfuric, majoritatea sărurilor anorganice. Deoarece prin dizolvare în apă sunt practic total disociați , ca de exemplu în cazul clorurii de sodiu :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Scanned with OKEN Scanner

conceptul de echilibru nu se aplică în cazul acestui tip de electroliți ;

- electroliți de tărie medie (intermediari) , cu 5% < α < 30 % (acidul fluorhidric) ;
- electroliți slabi , cu α <5 % (acidul acetic, acidul cianhidric, acidul sulfhidric).

Aceştia disociază parțial şi reversibil , conform unui echilibru , care pentru cazul general al unui electrolit slab de tip MA poate fi reprezentat schematic astfel :

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

Aplicând *legea acțiunii maselor*, conform căreia „starea de echilibru chimic este caracterizată printr-un raport constant între produsul concentrațiilor produşilor de reacție şi produsul concentrațiilor reactanților , fiecare dintre concentrații fiind ridicată la puterea corespunzătoare coeficientului stoechiometric", se obține expresia *constantei de disociere* a electrolitului MA , K_d :

$$K_d = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} \qquad \text{II.1.}$$

în care $[M^+]$, $[A^-]$ şi [MA] reprezintă concentrațiile , în moli / l , ale speciilor chimice implicate la echilibru.

Apa chimic pură este **un electrolit** foarte **slab.** Echilibrul de disociere a apei poate fi descris prin următoarea formă simplificată :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Pe baza echilibrului de mai sus , constanta de disociere a apei este :

$$K_d = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} \qquad \text{II.2.}$$

Prin determinări conductometrice s-a stabilit că la temperatura de 25 ^{0}C , **constanta de disociere a apei are valoarea $K_d = 1{,}8 \times 10^{-18}$.** La temperatura de 25^{0}C ; numai 10^{-7} moli apă disociază , astfel încât concentrația molară a apei nedisociate va fi:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} - 10^{-7} = (55{,}5 - 10^{-7}) = 55{,}5 \text{ moli /l}$$

B. Solubilitatea substanțelor chimice solide în apă . Produs de solubilitate.

Solubilitatea reprezintă cantitatea maximă de substanță (exprimată în grame sau număr de moli) care se dizolvă într-un litru de solvent, la o temperatură dată. În funcție de solubilitatea lor în apă (S) , substanțele se clasifică în :

Scanned with OKEN Scanner

- substanțe solubile : $S \geq 10^{-2}$ moli / l ;
- substanțe cu solubilitate medie : $S = 10^{-2} - 10^{-5}$ moli / l ;
- substanțe greu solubile : $S \leq 10^{-5}$ moli / l .

Operația de transformare a unei substanțe solubile într-o combinație greu solubilă se numește *precipitare* . Combinațiile *puțin disociate , greu solubile* , care se depun din soluții suprasaturate sub influența unor factori cum ar fi ridicarea temperaturii , agitarea etc. , se numesc *precipitate* .

Oricât de greu solubil este un precipitat , o foarte mică parte din acesta este dizolvat și disociat în ioni , conform următoarelor echilibre :

$$MA\ (\text{solid}) \rightleftharpoons MA\ (\text{soluție}) \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

dizolvare disociere

Aplicând acestui sistem legea acțiunii maselor se obține relația:

$$K_d = \frac{[M^+]\cdot[A^-]}{[MA]} \qquad \text{II.3.}$$

Deoarece concentrația fazei solide MA rămâne practic constantă, se poate îngloba în constanta de echilibru, obținându-se relația:

$$[M^+]\cdot[A^-] = K_d \cdot [MA] = K_S \qquad \text{II.4.}$$

unde K_s – produs de solubilitate

Pentru un electrolit greu solubil de tipul M_mA_n se stabilește echilibrul:

$$M_mA_n \rightleftharpoons M_mA_n = mM^{n+} + nA^{m-} \qquad \text{II.5.}$$

iar produsul de solubilitate este de forma:

$$K_S = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \qquad \text{II.6.}$$

Această relație reprezintă legea de bază a echilibrului de precipitare.

Deci, în soluția saturată a unei substanțe greu solubile, la o temperatură dată, produsul concentrațiilor ionilor la puteri corespunzătoare coeficienților stoechiometrici ai echilibrului, este o constantă și se numește *produs de solubilitate* K_S. Produsul de solubilitate se caracterizează prin valori care variază în limite foarte largi, în funcție de natura precipitatului.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea produsului de solubilitate permite aprecierea condițiilor în care se poate forma un precipitat. Astfel, precipitarea are loc numai dacă este indeplinită relația:

$$[M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n > K_S \qquad \text{II.7.}$$

Invers, dacă produsul concentrațiilor ionice este mai mic decât K_S precipitarea nu are loc.

Între produsul de solubilitate şi solubilitate (solubilitatea molară) S, există o corelație care rezultă din echilibrul general de disociere. Astfel, pentru un precipitat de tipul MA, la echilibru se poate scrie:

$$[M^+] = [A^-] = S \qquad \text{II.8.}$$

iar produsul de solubilitate are expresia:

$$K_S = [M^+] \cdot [A^-] = S^2 \qquad \text{II.9.}$$

Din relația II.9. rezultă:

$$S = \sqrt{K_S} \qquad \text{II .10.}$$

Dacă la echilibrul dizolvare – disociere participă S moli de precipitat M_mA_n, concentrațiile ionilor în soluție saturată sunt:

$$\begin{matrix}[M^{n+}] = mS \\ [A^{m-}] = nS\end{matrix} \quad \text{iar} \quad K_S = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n \qquad \text{II.11.}$$

$K_S = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$ astfel încât:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m \cdot n^n}} \qquad \text{II.12.}$$

Substanțele greu solubile au valori foarte mici ale produselor de solubilitate; totuşi , datorită concentrațiilor extrem de scăzute ale ionilor acestora în apele naturale nu se depun sub formă de precipitate. Apar doar rare excepții: hidroxizii şi sulfurile metalelor grele.

C. Soluții coloidale

Alături de suspensiile vizibile cu ochiul liber şi de soluțiile reale, apa mai poate conține şi transporta şi diferite *substanțe în stare coloidală.*

Scanned with OKEN Scanner

O *soluție coloidală* este caracterizată prin conținutul în particule de substanță cu dimensiuni cuprinse între 1-100mμ. Deoarece particulele coloidale sunt macromolecule cu forme variate: sferice, prismatice, tubulare, aciculare etc. , definirea lor nu se poate face numai pe baza dimensiunii. O caracteristică mai elocventă ar putea fi fixarea unui număr limită de atomi (de exemplu 100) conținuți într-o macromoleculă coloidală.

Noțiunea de *sistem coloidal* sau sistem dispers, folosită frecvent , este asociată cu posibilitatea existentă , ca orice substanță chimică , să poată fi adusă , în condiții speciale de mediu , în stare coloidală. De exemplu, apa de râu este un sistem coloidal şi conține aproximativ 10^{12} particule coloidale la litru.

Termenul de „coloid" provine din limba greacă în care „COLLA" înseamnă clei şi se aplică *materiilor în suspensie* , fin divizate , cu suprafață specifică mare şi caracterizate printr-o sarcină electrică.

Stabilitatea sistemelor coloidale se bazează pe respingerea dintre particulele cu sarcină electrică de acelaşi semn.

Un coloid este format dintr-o fază solidă (NUCLEU) înconjurată de un STRAT DUBLU ELECTRIC. Acesta este alcătuit dintr-un strat de ioni cu aceeaşi sarcină (ionii determinanți de sarcină) adsorbiți pe nucleu şi un strat de ioni de semn contrar (contraioni) care se găsesc în soluție şi sunt atraşi prin forțe electrostatice (figura II.3). În stratul dublu electric , numărul sarcinilor pozitive trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor negative.

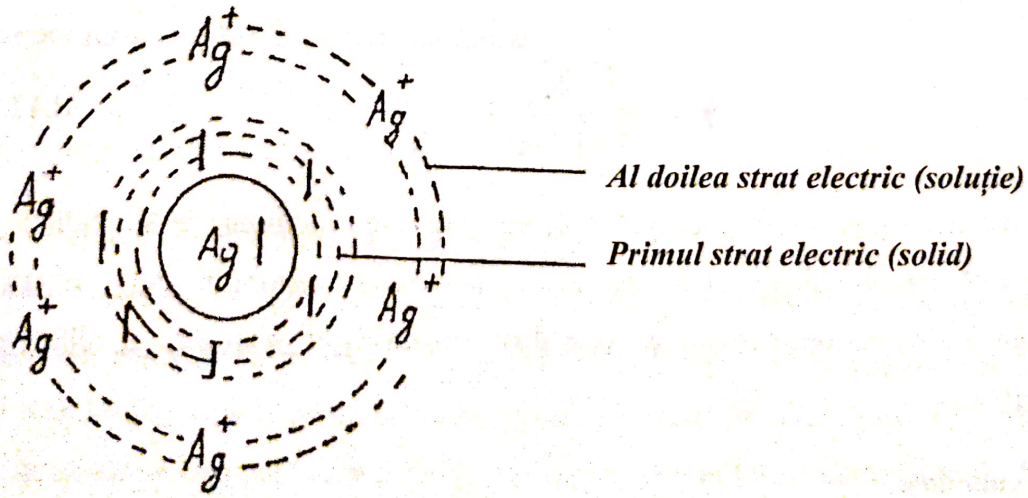


Figura II.3. Stratul dublu electric în particula coloidală de iodură de argint.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece apa conține particule polarizate, coloizii din apele naturale se înconjoară de ioni satelit și de o coroană de molecule de apă. Sarcinile electrice atrag, prin forțe electrostatice, ionii de sarcini opuse, care se repartizează în stratul dublu electric. În prima zonă care constituie stratul de apă adsorbită (figura II.4.) se află molecule de apă puternic legate de particulele coloidale împreună cu care se deplasează. Grosimea acestui strat poate atinge 0,1 μm. Moleculele de apă sunt orientate perpendicular pe suprafața particulei. În acest strat , proprietățile apei sunt modificate : vâscozitate mare , densitate mare (aproximativ 1500 kg / m^3)

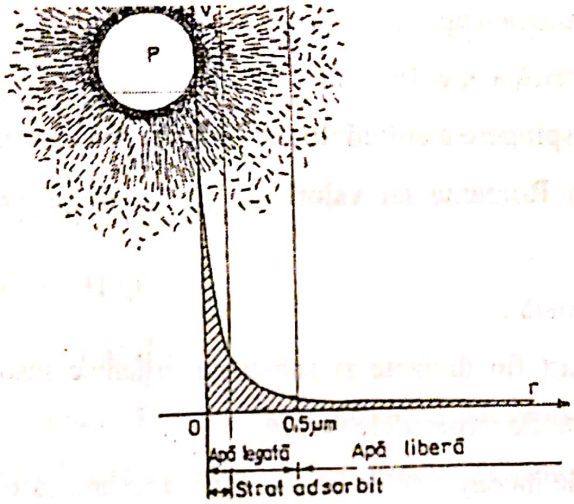


Figura II.4. Structura stratului de apă adsorbită și variația potențialului Nernst (după Polubarinova - Kocina)

Cel de-al doilea strat reprezintă regiunea difuză . În această zonă ionii se află sub influența a două efecte exercitate , pe de o parte, de particula coloidală care-i atrage și pe de altă parte, de agitația termică care determină deplasarea lor liberă. Dacă particula coloidală ar fi imobilă ,cele două efecte s-ar compensa , iar sarcina electrică totală ar fi nulă. Totuși, datorită dimensiunilor sale foarte mici , particula coloidală se supune mișcării browniene, astfel încât o anumită fracțiune din ionii zonei difuze se pierde. Drept urmare , ansamblul se caracterizează prin încărcare electrică.

Între cele două zone componente ale stratului dublu electric există un gradient de concentrație ionică care se exprimă prin diferența de potențial electric. O anumită fracțiune din potențialul electrostatic de pe suprafața particulei coloidale (potențialul Nernst) , corespunzătoare valorii potențialului la limita dintre cele două straturi poartă numele denumirea de potențial Zeta. Influența potențialului Zeta, care menține

Scanned with OKEN Scanner

particulele la o distanţă suficient de mare unele faţă de altele, se manifestă prin împiedicarea aglomerării lor.

Potenţialul Zeta este definit prin relaţia :

$$Z = \frac{K \cdot m \cdot \mu}{D} \qquad \text{II.13.}$$

unde : Z = potenţialul Zeta (volţi);

K = factor dependent de natura şi dimensiunile coloidului ($K = 4\pi - 6\pi$) ;

m = mobilitatea electroforetică a particulei coloidale (m^2 / s V) ;

μ = vâscozitatea dinamică a apei ;

D = constanta dielectrică a apei (F / m)

şi caracterizează forţa de respingere a coloidului sau stabilitatea sistemului coloidal.

Apele naturale din România au valori ala potenţialului Zeta cuprinse între −10 mV şi − 30 mV.

În apele naturale există :

- particule de argilă şi cuarţ fin divizate şi substanţe organice insolubile , încărcate negativ şi care nu sunt legate de moleculele de apă .
- particule organice hidrofile înconjurate de o zonă sferică de apă care formează coloizii protectori;
- o categorie intermediară reprezentată de unele substanţe colorante naturale , de origine vegetală.

În transportul şi distribuţia materiei în apele naturale un rol esenţial îl are agregarea coloizilor , care se produce la destabilizarea unui sistem coloidal. Pentru prevenirea agregării coloizilor se acţionează frecvent asupra respingerii electrostatice dintre ei. În funcţie de procedeul prin care se diminuează respingerea electrostatică , se disting :

- *coagularea* care presupune micşorarea repulsiei dintre particulele coloidale prin intervenţia unor substanţe anorganice (electroliţi) ;
- *floculareа* care implică interacţiunea particulelor coloidale cu un material organic în stare suspendată.

Scanned with OKEN Scanner

II.1.4.2. Produsul ionic al apei . Noțiunea de pH

Apa este un **compus amfiprotic.** Atât în apă cât și în soluție apoasă are loc o reacție cu transfer de protoni care conduce la echilibrul:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

ioni de hidroniu ioni de hidroxil

În echilibrul de mai sus , o moleculă de apă funcționează ca **acid** (cedează protoni):

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

(acid) (bază)

iar alta ca **bază** (acceptă protoni) **:**

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

(bază) (acid)

În apă , la o anumită temperatură, produsul concentrațiilor ionilor de hidrogen $[H^+]$ și hidroxil $[OH^-]$ este constant. Acest produs se notează cu K_w și se numește *produsul ionic al apei.* Deci :

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \qquad \text{II.14.}$$

Produsul ionic al apei are, la diferite temperaturi, următoarele valori :

Temperatura , ^0C	0	10	20	25	30	50
$10^{14} \cdot K_w$	0,113	0,292	0,681	1,008	1,47	5,47

Prin natura procesului . concentrațiile ionilor de hidrogen și hidroxil (în moli /l) sunt egale între ele :

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

Deoarece la temperatura ordinară produsul ionic al apei pure K_w este aproximativ 10^{-14} , concentrația ionilor de hidrogen $[H^+]$ este egală cu 10^{-7} moli / l.

Pentru o exprimare mai ușoară , Sörensen a introdus în anul 1909 noțiunea de *pH* sau *exponent de hidrogen* .pH – ul este definit ca logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen dintr-o soluție :

Scanned with OKEN Scanner

$$\mathbf{pH = -\lg [H^+]} \qquad \text{II.15.}$$

Pentru exprimarea concentrației ionilor de hidroxil se folosește , în mod asemănător , noțiunea de *exponent de hidroxil(pOH)* definit ca :

$$pOH = -\lg [OH^-] \qquad \text{II.16.}$$

Deoarece la 25 ^{0}C , $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14}$, se poate scrie :

$$\mathbf{pH + pOH = 14} \qquad \text{II.17.}$$

Dacă :

1. pH = pOH = 7, soluția este neutră ;
2. pH < 7 , iar pOH › 7 , soluția este acidă ;
3. pH › 7 , iar pOH < 7 , soluția este bazică.

pH –ul apei joacă un rol important în activitatea vitală a organismelor vegetale şi animale, a organismului uman, precum şi în procesele industriale mari consumatoare de apă naturală.

II.1.4.3. Apa ca solvent standard

Dacă se utilizează **apa** ca **solvent standard** , atunci la dizolvarea unui acid slab în apă , se stabileşte echilibrul :

$$\text{Acid} + H_2O \rightleftharpoons \text{Bază} + H_3O^+$$

Prin aplicarea legii acțiunii maselor în sistemul de mai sus , rezultă constanta de echilibru K :

$$K = \frac{[\text{Bază}] \cdot [\text{Acid}]}{[\text{Acid}] \cdot [H_2O]} \qquad \text{II.18.}$$

Deoarece, în raport cu celelalte specii , apa este în exces mare , se poate considera că apei nu-i variază concentrația , astfel încât se poate scrie :

$$K_a = K\,[H_2O] = \frac{[\text{Bază}] \cdot [H_3O^+]}{[\text{Acid}]} \qquad \text{II.19.}$$

unde K_a se numeşte *constantă de aciditate.*

Se poate defini şi $pK_a = -\lg K_a$ II.20.

Exemplu : $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

Scanned with OKEN Scanner

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

În mod asemănător, la dizolvarea unei baze slabe în apă se stabileşte echilibrul:

$$Bază + H_2O \leftrightharpoons Acid + H_3O^+$$

Pornind de la acest echilibru , printr-un raţionament asemănător de aplicare a legii acţiunii maselor, se defineşte *constanta de bazicitate* K_b :

$$K_b = \frac{[Acid]\cdot[OH^-]}{[Bază]} \qquad \text{II.21.}$$

respectiv :

$$pK_b = -\lg K_b \qquad \text{II.22.}$$

Între constanta de aciditate şi constanta de bazicitate a unui cuplu acid-bază există următoarea dependenţă :

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad \text{II.23.}$$

Pentru temperatura de 25 ^{0}C , această corelaţie devine :

$$pK_a + pK_b = 14 \qquad \text{II.24.}$$

Din aceste relaţii se pot trage următoarele **concluzii** :

1. Acizii a căror tărie este mai mare decât a ionilor H_3O^+ sunt total disociaţi în soluţie apoasă şi se numesc *acizi tari.*(acid clorhidric , HCl , acid azotic HNO_3).

Bazele mai tari decât ionii hidroxil sunt total disociate în soluţie apoasă şi se numesc *baze tari* (hidroxid de sodiu , NaOH ; hidroxid de potasiu , KOH).

2. Constantele de aciditate şi , respectiv de bazicitate , reprezintă criterii cantitative de apreciere a tăriei acizilor şi bazelor. Astfel , de exemplu, acidul acetic , având constanta de aciditate $K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$ este un acid mai tare decât acidul cianhidric pentru care $K_b = 7{,}2 \times 10^{-10}$. În mod asemănător, amoniacul ($K_b = 1{,}79 \times 10^{-5}$) este o bază mai slabă decât piridina ($K_b = 2{,}3 \times 10^{-9}$).

3. Din faptul că produsul K_aK_b este constant şi egal cu produsul ionic al apei reiese că dacă un acid este mai tare, baza lui conjugată este mai slabă şi reciproc, cu cât o bază este mai tare cu atât acidul ei conjugat este mai slab

Scanned with OKEN Scanner

II.1.4.4. Reacţii de hidroliză

Sărurile sunt compuşi chimici rezultaţi din reacţiile de neutralizare care se produc între acizi şi baze aparţinând unor cupluri acido – bazice diferite. Sunt electroliţi tari.

Reacţia chimică dintre ionii unei sări şi ionii apei se numeşte *reacţie de hidroliză* . Conform acestei definiţii , reacţiile de hidroliză pot fi reprezentate schematic astfel :

$$\text{SARE} + H_2O \rightleftharpoons \text{ACID} + \text{BAZĂ}$$

Din punct de vedere al capacităţii lor de a hidroliza , sărurile se clasifică astfel :

- ***săruri fără hidroliză*** – provenite din neutralizarea unui acid tare cu o bază tare. Soluţiile apoase obţinute prin dizolvarea acestor săruri nehidrolizabile au caracter neutru (pH =7) . Exemple : clorura de sodiu (NaCl); azotatul de potasiu (KNO_3);
- ***săruri cu hidroliză*** sunt cele care provin din neutralizarea :
  - unui *acid slab* (de exemplu acidul acetic) cu o *bază tare* (cum ar fi hidroxidul de sodiu) – acetatul de sodiu , CH_3COONa

$$(Na^+ + CH_3COO^-) + H_2O \rightleftharpoons (Na^+ + OH^-) + CH_3COOH$$

Apa acţionează ca un acid , iar soluţia apoasă rezultantă are caracter alcalin (pH › 7)

  - unui *acid tare* (cum ar fi acidul clorhidric) cu o *bază slabă* (de exemplu hidroxidul de amoniu) – clorura de amoniu , NH_4Cl

$$(NH_4^+ + Cl^-) + H_2O \rightleftharpoons (H^+ + Cl^-) + NH_4OH$$

Apa joacă rol de bază şi soluţia apoasă rezultantă are caracter acid (pH< 7)

  - unui *acid slab* cu o *bază slabă* – acetatul de amoniu , CH_3COONH_4

$$(NH_4^+ + CH_3COO^-) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH$$

Caracterul soluţiei apoase rezultante este dat de tăria acidului şi a bazei care generează sarea respectivă.

Hidroliza sărurilor are o deosebită importanţă în procesele de tratare, prin degradarea pH – ului apei rezultate.

Scanned with OKEN Scanner

II.1.4.5. Proprietățile oxido- reducătoare ale apei

Apa poate participa la reacții cu transfer de electroni care pot fi schematizate astfel :

1) $2\,H_2O - 4\,e^- \leftrightharpoons 4H^+ + O_2$

2) $2\,H_2O + 2e^- \leftrightharpoons 2\,OH^- + H_2$

În primul caz , **apa** este un donor de electroni. Ea funcționează ca **reducător.** În prezența apei, un oxidant (substanța care acceptă electroni) mai tare eliberează oxigen.

În al doilea caz, **apa** este un acceptor de electroni. Ea se comportă ca **oxidant.** În prezența apei , un reducător (substanța care cedează electroni) mai tare eliberează hidrogenul din apă.

Puterea oxidantă sau reducătoare apei este direct dependentă de cantitatea de oxigen dizolvat în apă şi are implicații asupra potabilității apei, dezvoltării vieții cât şi asupra coroziunii instalațiilor prin care circulă apa.

Oxidanții sau reducătorii mai puternici acționează asupra apei cu viteză mare. De exemplu, clorul (Cl_2) trecând uşor în starea de anioni clorură (Cl^-) :

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2\,Cl^-$$

va da cu apa (cu rol de reducător), o reacție cu degajare de oxigen şi cu acidifierea mediului :

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$$

$$2\,HClO \rightarrow 2HCl + O_2$$

La temperaturi ridicate, apa se descompune în hidrogen şi oxigen, după reacția:

$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2$$

Potențialul de oxido – reducere al apei se poate exprima printr-o mărime numită *rH* , definită (prin analogie cu pH– ul) ca *logaritmul zecimal cu semn schimbat al presiunii fictive a hidrogenului la un electrod inert de platină introdus în apă,* $rH = -\lg P_{H_2}$

Relația de calcul a rH – ului este de forma :

Scanned with OKEN Scanner

$$rH = \frac{E+0,059pH}{0,0295} \qquad \text{II.25.}$$

în care : E = potențialul unui electrod de platină introdus în apă (măsurat față de un electrod saturat de calomel) ;

pH – ul apei analizate .

Din punct de vedere al reacțiilor redox , apa are un domeniu de stabilitate cuprins între 0 și 41,6 unități de rH. La valori ale rH – ului situate între :

- 0 – 21 , apa se comportă ca reducător;
- 21 – 41,6 apa acționează ca oxidant.

Sistemele ale căror valori de rH sunt în afara acestor limite sunt instabile în apă, determinând descompunerea acesteia , cu formare de O_2 sau H_2.

II.2 COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI CLASIFICAREA APELOR

La stabilirea compoziției apei și-au adus o contribuție importantă cercetările efectuate de Macquer, Cavendish, Lavoisier, Laplace ș.a. , între anii 1871 – 1905. Astfel , s-a stabilit că apa uzuală este un amestec alcătuit din 18 specii de molecule rezultate prin combinarea izotopilor hidrogenului (^{1}H ; ^{2}H; ^{3}H) cu izotopii oxigenului (^{16}O ; ^{17}O ; ^{18}O) .

În natură apa se găsește sub trei forme (gheață, apă lichidă , vapori), a căror existență pe suprafața Pământului este condiționată de factori climaterici.

Marele circuit al apei în natură descrie succesiunea continuă a următoarelor fenomene : evaporare – condensare – precipitații – scurgeri .

Apa, în circuitul ei, traversează diverse locuri de utilizare (procese tehnologice, activități agricole, folosințe menajere) și se încarcă cu diverse materiale care-i modifică compoziția și , de cele mai multe ori, îi degradează calitatea. Acesta constituie, circuitul secundar om – apă – om , parte integrantă a circuitului natural.

Cele mai reprezentative criterii de clasificare a apelor sunt asociate cu *provenienta* și *scopul utilizării.* Pe baza acestor criterii se diferențiază :

- ape naturale ;
- ape de consum ;
- ape uzate .

Scanned with OKEN Scanner

II.2.1. APE NATURALE

Apele ale căror caracteristici nu au fost alterate de activitățile umane se numesc *ape naturale.*

Datorită interacțiunilor puternice cu mediul, apa din natură nu este pură. Ea se constituie într-un sistem complex , dinamic , care conține dizolvate substanțe gazoase, lichide și solide , minerale și organice (tabelul II.2.).

Tabelul II.2. Compoziția chimică a apei naturale

Grupa	Componenții reprezentativi ai grupei	Originea lor	Caracterizare
Gaze dizolvate	Oxigenul (O_2)	Două subgrupe de procese în echilibru dinamic : o generatoare de oxigen în apă (*fotosinteza*); o consumatoare de oxigen din apă (procese biochimice de *degradare organică , oxidarea* unor elemente minerale)	Factorii cu influență majoră asupra cantității de oxigen din apă sunt : - presiunea aerului ; - temperatura ; - mărimea suprafeței de contact apă – aer atmosferic
	Dioxidul de carbon (CO_2)	• respirația organismelor acvatice ; • transformarea și degradarea bio-chimică a substanțelor organice; • procese geochimice care se produc la contactul apei cu solul	Există sub două forme: -CO_2 *liber* care imprimă aciditate apelor naturale ; - CO_2 *legat* (sub forma ionilor HCO_3^- și CO_3^{2-}) care contribuie la alcalinitatea apelor naturale
Săruri minerale dizolvate	Cloruri, sulfați, carbonați, bicarbonați (frecvent), ioduri, fluoruri (rar) de sodiu, potasiu, calciu, magneziu, etc.	▪ anorganică ; ▪ organică .	Cantitatea totală de săruri minerale dizolvate (în mg/l) descrie *gradul de mineralizare* al unei ape naturale
Substanțe biogene	Amoniac,azotiți, azotoți, fosfați	Biologică (descompunerea substanțelor organice sub acțiunea enzimatică a microorganismelor)	Sunt substanțe implicate în activitatea vitală a organismelor acvatice
Substanțe organice	Substanțe humice; acizi hidroxilici; acizi carboxilici Peptide; Hidrați de carbon ; Hidrocarburi	Mineralizare incompletă Distrugerea și descompunerea organismelor acvatice vegetale și animale	Se pot găsi : - în stare dizolvată; - în stare coloidală ; - în suspensie

Scanned with OKEN Scanner

Apele naturale pot fi :

- după natura şi conţinutul impurităţilor (tabelul II.3.):
  - *dulci ;*
  - *sărate;*
  - *moi;*
  - *dure;*
  - *limpezi ;*
  - *tulburi ;*
  - *colorate* etc.
- din punct de vedere al gradului de mineralizare :

  - *ape slab mineralizate* - care conţin sub 500 mg săruri minerale / l ;
  - *ape mineralizate* – a căror concentraţie totală în săruri minerale variază între 500 – 1000 mg / l ;
  - *ape puternic mineralizate* – cu un conţinut în săruri minerale de peste 1000 mg /l.
- în funcţie de caracterul acido – bazic :
  - *acide;*
  - *neutre;*
  - *alcaline*
- după etapa circuitului natural , se disting :
  - ape meteorice ;
  - ape de suprafaţă ;
  - ape subterane

Bilanţul apei naturale este definit de relaţia :

$$P = E + S + - C$$

unde P- precipitaţiile; E- evaporarea; S- scurgerile; R- rezerva acumulată în anii ploioşi; C – consumul din această rezervă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.3. Caracteristicile apelor naturale

Tip de apă naturală	Descriere
APE METEORICE	• se înscriu în categoria celor mai curate ape naturale ; • compoziția lor chimică este *variabilă* în funcție de : - *durata* (apa ploilor de lungă durată este mai curată) și *intensitatea precipitațiilor;* - *puritatea atmosferei ;* - *condițiile locale*
APE DE SUPRAFAȚĂ	• sunt foarte rar potabile ; • compoziția lor chimică este *variată* și *variabilă* în funcție de : - factori climaterici , geomorfologici și antropogeni ; - procese fizice , chimice și biologice • sunt puternic influențate de poluare
APE SUBTERANE	• pot reprezenta o sursă convenabilă de apă potabilă ; • au caracteristici fizico – chimice *relativ constante* în timp și dependente de natura geologică a straturilor permeabile ; • sunt nesemnificativ influențate de poluările accidentale ; • prezintă puritate bacteriologică ridicată

II.2.1.1. Ape meteorice

Prin evaporarea apelor de suprafață se obțin vapori de apă (apa atmosferică) . Purtați de curenții de aer, aceștia ajung în zonele cu temperaturi mai coborâte , unde se condensează și cad pe suprafața solului sub formă de *ploaie, lapoviță* sau *ninsoare,* care constituie **apa meteorică.**

Apele meteorice reprezintă în foarte puține cazuri surse de alimentare cu apă. Apele meteorice se particularizează prin :

- duritate extrem de scăzută ;
- valori de pH între 5,3 și 5,6 ;
- conțin în principal impurificatori care fac parte din categoria :
  - gaze dizolvate (CO_2 , O_2 , N_2) ;
  - suspensii antrenate din atmosferă (polen, argilă, silice, bacterii)
- în regiunile industrializate pot fi impurificate specific cu hidrogen sulfurat, acid clorhidric, oxizi de azot, oxizi de sulf etc., în cantități variabile.

Datorită conținutului mare de dioxid de carbon și oxigen , apele de ploaie pot dizolva carbonatul de calciu :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

şi carbonatul de magneziu

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightharpoons Mg(HCO_3)_2$$

din soluri .

II.2.1.2. Ape de suprafaţă

Apele subterane pot ieşi la suprafaţă sub formă de izvoare. Alături de *apa meteorică* de pe solurile impermeabile , *izvoarele* formează **apele de suprafaţă** (râuri, fluvii , bălţi , lacuri, mări, oceane).

Datorită cantităţilor foarte mari în care sunt disponibile , apele de suprafaţă constituie una dintre cele mai importante surse de alimentare. Caracterizarea acestora este prezentată în tabelul II.4.

Se pot subclasifica în :

- *ape dulci* (curgătoare şi stătătoare) – cu un conţinut în substanţe dizolvate sub 0,1%;
- *ape sărate* (lacuri, mări, oceane) – care conţin peste 5% substanţe dizolvate.

Tabelul II.4. Particularităţile apelor de suprafaţă

Ape din :	Elemente distinctive
Râuri **Fluvii**	• suprafaţă de contact apă –atmosferă în continuă mişcare cu viteză variabilă • grad relativ redus de mineralizare (50 – 1600 mg / l) ; • componenţi minerali majori : Ca^{2+} şi HCO_3^-; • gaze dizolvate în concentraţii aflate în echilibru cu presiunea lor în aer ; • conţinut de suspensii între 0,002 – 10 g / l ; • valori ale pH-ului în intervalul 6,6 – 8,6
Bălţi	- suprafaţă de contact apă – atmosferă cvasi – imobilă ; - timp ridicat de staţionare ; - adâncime mare ;
Lacuri	- concentraţii mari ale substanţelor organice (în special *humice*) dizolvate şi în suspensie : de la valori medii de 50 mg/l pentru lacuri până la 850 mg/l în bălţi ;
Lacuri de acumulare	- duritate temporară redusă ; - la adâncime mare, cantitatea de oxigen dizolvat este nesemnificativă

Scanned with OKEN Scanner

Mări	▪ salinitate extrem de ridicată conferită de următorii componenţi : NaCl 83,67% ; $MgCl_2$ 8,5% ; $MgSO_4$ 3,60 %; $CuSO_4$ 4,20% ; KCl 0,05 % (valori medii) ;
Oceane	▪ durităţi foarte mari (de ordinul sutelor de grade); ▪ pH – ul 8,2 – 8,3.

În comparaţie cu apele subterane, în apele de suprafaţă bilanţul oxigenului este extrem de variabil , gradul de mineralizare este mai scăzut , iar concentraţiile în substanţe organice sunt mult mai ridicate.

A. Apele dulci de suprafaţă

Se pot prezenta sub formă de apă curgătoare (râuri , fluvii) sau *apă stătătoare* (bălţi , lacuri) .

Proprietăţile apelor curgătoare sunt o reflectare a contribuţiei apelor care le alimentează :

- ape subterane (izvoare) de compoziţie constantă , mineralizare accentuată şi debite variabile ;
- ape meteorice , cu debite şi compoziţii chimice variabile ;
- ape uzate ale căror compoziţii şi debite depind de proveniență .

Astfel , de exemplu, mineralizarea apelor de suprafaţă curgătoare din România creşte în perioadele cu debit scăzut. De asemenea, gradul de mineralizare al acestora se măreşte dinspre zonele montane către cele de la şes, fiind datorat preponderent bicarbonatului de calciu în apa de la munte şi respectiv clorurii de sodiu în apele de pe dealuri şi coline.

Caracteristicile fizice şi chimice ale apelor din râuri şi lacuri sunt modelate şi de biotopul acvatic, a cărui dezvoltare este favorizată de expunerea directă la lumina solară.

Datorită nămolului sedimentat în cantităţi mai mari, fenomenele biologice îşi pun mai puternic amprenta asupra compoziţiei chimice a apelor stătătoare dulci (bălţi, lacuri, lacuri de acumulare). În plus , variaţii semnificative ale caracteristicilor lor de compoziţie pot fi generate numai de :

- afluenţi ;
- agitarea superficială ;
- fenomenul de eutrofizare

Scanned with OKEN Scanner

Eutrofizarea sau „înflorirea" *apelor de suprafață* (figura II.5.) reprezintă creşterea conținutului de substanțe nutritive (în special azot şi fosfor) pe două căi :

- în mod direct ;
- prin acumularea de materii organice provenite din activitatea umană .

Procesul este evolutiv , astfel încât în ultima etapă – **eutrofă**, se produce colmatarea

	Lac tânăr	Lac îmbătrânit
Culoarea apei :	albastră	verzuie, brună , uneori roşietică
Transparența :	puternică	redusă
Saturație în oxigen :	minimum 70%	sub 10%
Biomasă :	sub 10 mg/ l (redusă)	peste 20 mg /l (importantă)

Figura II.5. Eutrofizarea apelor de suprafață lacului (depunerea de aluviuni) , cu prejudicii serioase pentru pescuit şi turism

B. Ape sărate (mări şi oceane)

Deşi fac parte din categoria apelor de suprafață , apele din mări şi oceane se evidențiază prin caracteristici de compoziție şi hidrologice diferite. Între acestea un loc aparte revine gradului deosebit de ridicat de mineralizare, a cărui cauză este de natură originară.

Concentrațiile principalilor ioni prezenți în aceste ape variază în ordinea :

$$Na^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$$

respectiv

$$Cl^- \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^-$$

De exemplu, apa din Marea Neagră prezintă următoarele caracteristici mai importante:

- salinitate 14–22g/l; medie 17,20g/l;
- Na^+ 30 – 35 % ;
- Mg^{2+} 1 - 4 % ;
- Ca^{2+} 1% ;
- K^+ 1% ;
- Cl^- 50 – 55 % ;
- SO_4^{2-} 6 - 8 %.

Scanned with OKEN Scanner

În prezent , metodele de desalinizare nu sunt competitive din punct de vedere economic cu metodele de tratare a apei din sursele de ape dulci. În perspectivă , apele mărilor şi oceanelor vor reprezenta o sursă importantă de apă.

II.2.1.3. Ape subterane

La contactul cu solul , apa meteorică traversează rocile permeabile, oprindu-se în momentul impactului cu straturile impermeabile , când formează **apa subterană.**

Se disting două tipuri principale de ape subterane :

- *ape freatice* , care sunt prezente în primul strat acvifer ;
- *ape captive* (ascensionale sau arteziene), care se găsesc cuprinse între două straturi impermeabile.

Apele subterane sunt ape curate şi limpezi, care îndeplinesc satisfăcător condiţiile de potabilitate. Astfel , în apa freatică se află în stare dizolvată 2g substanţe/l. Apa de izvor conţine numai 0,05 g substanţe / l (în cantităţi mari O_2 , N_2 , CO_2 , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , iar în concentraţii mai mici K^+, NO_3^- şi NO_2^-) , are pH – ul de 6,6 – 7,2 şi temperatura de 4 – 14 ^{0}C.

O caracteristică deosebită a apelor subterane, şi în special a celor cu efecte terapeutice este *prezenţa hidrogenului sulfurat* , în concentraţii foarte puţin variabile.

Principalele criterii de clasificare şi categoriile de ape subterane corespunzătoare sunt prezentate în tabelul II.5.

Apele denumite impropriu *minerale* sunt un caz particular de ape subterane juvenile. Conform definiţiei date de Bardet , apele minerale sunt ape din surse naturale, cu efecte terapeutice .

Efectele terapeutice ale apelor minerale sunt corelate în special cu :

- prezenţa unor substanţe de natură anorganică (compuşii unor elemente cu acţiune catalitică diastazică) sau organică (hormoni , antibiotice);
- termalitatea ;
- conţinutul mare de acid carbonic (şi , în unele cazuri , de H_2S).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.5. Clasificarea apelor subterane

CRITERIUL DE CLASIFICARE	TIPURI REPREZENTATIVE
Originea lor	• ape de infiltrație (din circuitul natural) ; • ape juvenile (din ere geologice îndepărtate); • ape regenerate (din metamorfismul rocilor)
Poziția	ape freatice : de adâncime medie ; de adâncime mare
Compoziția chimică	➢ ape bicarbonatate (calcice, magneziene , sodice); ➢ ape sulfurate ; ➢ ape clorurate ; ➢ ape sulfatate ; ➢ ape radioactive etc.
Gradul de mineralizare	▪ ape dulci (reziduu sub 0,1 %); ▪ ape minerale (reziduu peste 0,1 %)

După natura substanțelor conținute , de disting :

- ape minerale acide simple cu mult CO_2 ;
- ape minerale carbonice , cu CO_2 ; $NaHCO_3$; $Ca(HCO_3)_2$; $Mg(HCO_3)_2$;
- ape minerale alcaline cu $NaHCO_3$;
- ape minerale clorurate , care conțin peste 15 g NaCl / l ;
- ape minerale amare cu $MgSO_4$ și Na_2SO_4 ;
- ape minerale feruginoase , cu peste 0,01 % Fe^{2+} și Fe^{3+} , mai ales sub formă de carbonați ;
- ape minerale sulfuroase , care conțin sulfuri alcaline și H_2S ;
- ape minerale iodurate ;
- ape minerale arseniacale , ș.a.

Pe baza temperaturii , apele minerale se pot grupa în :

- ape reci , cu temperaturi sub 20 ^{0}C ;
- ape hipotermale , ale căror temperaturi sunt cuprinse între 20 ^{0}C și 35 ^{0}C ;
- ape mezotermale , cu temperaturi în intervalul 35 – 50 ^{0}C ;
- ape hipotermale , având temperaturi de peste 50 ^{0}C.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită unor anomalii geotermice , în scoarţa terestră există şi *ape geotermale. Apele geotermale* constituie o clasă specială de ape subterane , caracterizate de :

- temperatura de peste 40 ^{0}C ;
- compoziţia chimică variabilă în funcţie de activitatea magmatică şi vulcanică în care se află zăcământul ;
- acţiunea corozivă sau incrustantă asupra conductelor şi instalaţiilor, care impune tratarea lor prealabilă prin mijloace adecvate .

Utilizările apelor geotermale vizează :

- terapia balneară ;
- agrement ;
- sisteme termice de încălzire (sere , locuinţe) ;
- producerea energiei electrice .

II.2.2. APE DE CONSUM

Apa este vectorul vieţii şi al activităţii umane. Alături de utilizarea în gospodărie, cantităţi mari de apă se consumă în industrie, agricultură , transporturi , etc. (figura II.6.) .

La scară planetară , cantitatea globală de apă consumată în diferitele activităţi umane a crescut continuu în timp , de la un nivel estimat la circa 417 km^3 /an în 1900, respectiv 894 km^3/an în 1950 sau 2930 km^3/an în 1975, până la 5190 km^3 / an în 2000.

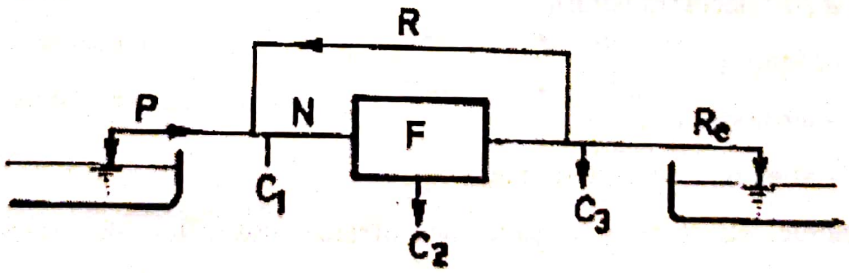


Figura II.6 . Schema de principiu a utilizării apei

P– prelevarea apei din sursă ; C_1 – pierderi de apă în reţeaua de alimentare ; N– necesarul de apă al folosinţei ; F– folosinţa de apă (gospodărie, industrie, agricultură); C_2– consumul de apă al folosinţei (inclusiv pierderi în instalaţii şi reţele interne); R – recirculări de apă la folosinţe ; C_3– pierderi de apă în reţeaua de canalizare (inclusiv în staţii de epurare) ; R_e– cantitatea de apă restituită în emisar.

Scanned with OKEN Scanner

În funcție de domeniul de utilizare , apele se aleg din surse naturale , după anumite criterii între care determinante sunt :

- *cantitatea ;*
- *compatibilitatea apei cu folosința ;*
- *rentabilitatea economică.*

În orice condiții , sursa selectată după aceste criterii trebuie să aibă *capacitatea de a furniza cantitatea de apă necesară.*

Calitatea apei furnizate de sursa respectivă trebuie să corespundă reglementărilor în vigoare în diferite țări privind anumiți indicatori organoleptici, fizico – chimici , biochimici, bacteriologici și biologici (II.2.2.1.).

Din punct de vedere al scopului utilizării , apele de suprafață se subdivid în trei categorii de calitate , după cum urmează :

- *calitatea I* impusă de :
  - apa potabilă ;
  - industria alimentară ;
  - zootehnie, legumicultură și amenajări salmonicole ;
  - agrement (ștranduri și baze nautice)
- *calitatea a II a* cerută în :
  - diverse procese tehnologice ;
  - piscicultură ;
  - scopuri urbanistice
- *calitatea a III a* necesară pentru :
  - irigații ;
  - termocentrale ;
  - alte domenii de activitate.

Aspectele economice vizează optimizarea costurilor de investiții și de funcționare relativă în vederea alegerii sursei de apă care să asigure *cea mai bună rentabilitate* .

Scanned with OKEN Scanner

II.2.2.1. Indicatori de calitate ai apelor

II.2.2.1.1 . Indicatori organoleptici

Sunt reprezentaţi de **gustul** şi **mirosul** apei , proprietăţi ce pot fi evaluate prin mijlocirea organelor de simţ pe care le impresionează.

Exprimarea intensităţii gustului şi mirosului se face în grade , determinate prin metoda diluţiei .

Factorul cu acţiune determinantă asupra proprietăţilor organoleptice ale apei naturale este compoziţia sa chimică.

Dintre substanţele anorganice şi organice , dizolvate sau în suspensie în apă , cea mai pregnantă influenţă asupra *gustului său* o au sărurile minerale şi gazele (în special oxigenul şi dioxidul de carbon).

Cei mai frecvenţi compuşi răspunzători pentru *mirosul apei* sunt de natură organică : insecticide , fertilizatori, produşi metabolici ai organismelor acvatice etc.

Apele pot avea o gamă variată de gusturi şi mirosuri, codificate în tabelul II.6.

Tabelul II.6. Proprietăţile organoleptice ale apei

Gustul apei	Codificarea	Mirosul apei	Codificarea
• mineral bicarbonato– calcic	Mb	▪ aromatic	A
• mineral magnezian	Mg	▪ balsamic	B
• mineral metalic	Mn	▪ clorurat	Cl
• mineral sărat	Ms	▪ medicamentos	Cm
• organic hidrocarburat	Oh	▪ sulfurat	S
• organic medical farmaceutic	Om	▪ pământos	P
• pământos	Op	▪ fecaloid	F
• vazos (ierburi în descompunere)	Ov	▪ de mucegai	M
		▪ vazos	V

II.2.2.1.2. Indicatori fizici

➢ **TEMPERATURA**

Temperatura apelor naturale variază în funcţie de proveniența lor. Astfel :

- apele subterane au temperaturi relativ constante (de 8–12^{0}C, la adâncimi de peste 10m) ;

Scanned with OKEN Scanner

- temperatura apelor de suprafață prezintă variații mari , după anotimp.

Creşterea temperaturii apelor de suprafață are o influență favorabilă asupra dezvoltării unor alge , respectiv asupra proceselor de autoepurare.

➢ CULOAREA

Culoarea apelor naturale este conferită de :

- unele săruri minerale dizolvate ;
- acizii humici ;
- lignina ;
- taninurile ;
- compuşii flavonici ;
- alge .

Culoarea dată de substanțele în suspensie în apă este *aparentă.* Substanțele dizolvate sau în stare coloidală imprimă apei *culoarea proprie* sau *reală.*

Intensitatea culorii se exprimă în grade pe scara platină – cobalt. Pe această scară , un grad de culoare corespunde coloraţiei generate de o soluție care conține 1 mg Pt (sub formă de ioni hexacloroplatinat) la un litru de apă.

➢ TURBIDITATEA

Turbiditatea apei este determinată de conținutul său de particule gazoase sau solide (nisip , mâl , argilă , silice , hidroxid feric , plancton , substanțe humice) în stare coloidală sau în suspensie.

În apele de suprafață se găsesc frecvent suspensii de natură silicoasă , care se depun rapid , mai ales în perioada viiturilor de primăvară şi toamnă. Turbiditatea apelor subterane este corelată în special cu prezența fierului bivalent. La contactul cu atmosfera (prin ieşirea apelor subterane la suprafață sau în fântâni) , fierul bivalent se oxidează la fier trivalent şi manifestă o tendință marcată de precipitare.

Turbiditatea evaluează *gradul de opalescență* al unei ape. Se exprimă în grade de turbiditate (un grad de turbiditate corespunde tulburelii produse de prezența unui miligram de caolin într-un litru de apă distilată).

Datorită aspectului său necorespunzător şi a pericolului de infectare , o apă tulbure este improprie consumului.

Scanned with OKEN Scanner

II.2.2.1.3. Indicatori fizico – chimici

➢ **pH – ul apei**

Compuşii a căror prezenţă îşi pune puternic amprenta asupra pH – ului apelor naturale sunt dioxidul de carbon , carbonaţii şi bicarbonaţii. pH-ul apelor variază faţă de valoarea 7 conform relaţiei :

$$pH = -\log K_1K_2 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2 aq]} \qquad \text{II.16.}$$

unde :

$$K_1 = \frac{[CO_2 aq]}{[H_2CO_3]} \quad \text{şi} \quad K_2 = \frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

în care $[CO_2\ aq]$ = concentraţia CO_2 – ului liber în apă; $[H_2CO_3]$ = concentraţia acidului carbonic; $[H^+]$=concentraţia ionilor de hidrogen; $[HCO_3^-]$ =concentraţia ionilor bicarbonat.

În apele naturale, valoarea pH–ului condiţionează procesele biologice şi chimice. Pentru desfăşurarea normală a acestor procese este necesar un domeniu limitat de pH cuprins între 6,5 – 8,5.

Apele acide sunt puternic corozive , iar cele alcaline spumează intens.

➢ **ACIDITATEA APELOR NATURALE**

Este conferită de prezenţa dioxidului de carbon liber , a acizilor minerali şi organici (acizii humici sau acidul acetic) şi a sărurilor cu hidroliză acidă . Aciditatea surselor naturale este practic imposibilă . Apariţia ei constituie un indicator de poluare cu ape uzate.

➢ **ALCALINITATEA APELOR NATURALE**

Alcalinitatea apei este datorată prezenţei hidroxizilor, bicarbonaţilor şi carbonaţilor metalelor alcaline şi alcalino – pământoase. De fapt, se deosebesc o *alcalinitate permanentă*, determinată de baze libere şi carbonaţi, precum şi o *alcalinitate totală* , datorată tuturor componenţilor menţionaţi.

Scanned with OKEN Scanner

II.2.2.1.4.Indicatori chimici şi biochimici

➢ **DURITATEA APEI**

Duritatea , una dintre cele mai importante proprietăţi ale apei , este dată de cantitatea totală de săruri de calciu şi magneziu care se găsesc în apă. Duritatea apei poate fi : temporară , permanentă şi totală.(tabelul II.7.).

Tabelul II.7. Duritatea apei

Tipul de duritate	Definiţie
DURITATEA TEMPORARĂ (D_t)	Este datorată prezenţei *bicarbonaţilor de calciu şi magneziu* . Este considerată temporară, deoarece prin fierbere, bicarbonaţii precipită carbonaţi. $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$ bicarbonat de calciu — carbonat de calciu $Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$ bicarbonat de magneziu — carbonat de magneziu
DURITATEA PERMANENTĂ (D_p)	Este duritatea conferită apei de celelalte săruri (*cloruri*, *sulfaţi*, *azotaţi*) de *calciu şi magneziu* , care persistă şi după fierbere.
DURITATEA TOTALĂ (D_T) $D_T = D_t + D_p$	Suma durităţilor temporară şi permanentă reprezintă duritatea totală a unei ape.

Conţinutul total de săruri de calciu şi magneziu se exprimă în grade de duritate:

- *1grad german* (^{0} D) corespunde la *10 mg CaO / l* ;
- *1grad francez* (^{0} F) este echivalent cu *10 mg* $CaCO_3$ */l* ;
- *1 grad englez* (^{0} E) reprezintă 14,3 mg $CaCO_3$ / l.

Apele naturale pot fi clasificate în funcţie de duritatea lor în :

- foarte moi ($D_T = 0 - 4$ grade) ;
- moi ($D_T = 4 - 8$ grade) ;
- slab dure ($D_T = 8 - 12$ grade) ;
- cu duritate medie ($D_T = 12 - 18$ grade) ;
- dure ($D_T = 18 - 30$ grade) ;
- foarte dure ($D_T > 30$ grade) .

Apele moi contribuie la producerea unor afecţiuni cardio – vasculare (de exemplu lipsa Ca^{2+} favorizează arterioscleroza. Apele dure au gust neplăcut (sălciu) şi

Scanned with OKEN Scanner

provoacă greutăți mari în utilizările industriale , dintre care cea mai importantă este depunerea de cruste în cazul cazanelor de abur.

➢ OXIGENUL DIZOLVAT

Concentrația oxigenului dizolvat în apă variază astfel :

- în apele meteorice şi în cele freatice, în funcție de presiunea parțială şi de temperatură, este limitată de solubilitate ;
- în apele subterane de mare adâncime, datorită multitudinii de reacții chimice, este foarte mică.

Cantitatea de oxigen dizolvat reprezintă un indicator chimic de poluare a apei şi este în corelație directă cu concentrația sa în materii organice.

„Deficitul de oxigen" este definit ca diferența dintre cantitatea de oxigen dizolvat în apă în condiții de saturație (indicată în tabelul Winckler) şi cantitatea sa reală. Valori mari ale deficitului de oxigen determină :

- pierderea caracterului de prospețime al apei ;
- micşorarea capacității de autopurificare a apelor naturale , favorizând persistența poluării , cu toate efectele ei negative.

➢ CONȚINUTUL BIOCHIMIC DE OXIGEN (CBO_5)

Consumul biochimic de oxigen exprimă cantitatea de oxigen necesară mineralizării biochimice a substanțelor organice conținute într-un litru de apă, la temperatura de 20 ^{0}C. Deoarece timpul standard stabilit este de 5 zile , se simbolizează prin CBO_5 .

Valorile consumului biochimic de oxigen sunt puternic influențate de :

- temperatura apei ;
- concentrația oxigenului dizolvat în apă ;
- natura bacteriilor .

Chiar în condițiile acestor influențe puternice , CBO_5 este esențial în aprecierea nivelului de poluare a apelor de suprafață şi în evaluarea posibilităților de deversare a unor ape uzate în bazinul receptor.

Scanned with OKEN Scanner

➢ CONȚINUTUL DE SUBSTANȚE OXIDABILE DIN APĂ (CCO)

Conținutul de substanțe organice definește gradul de impurificare organică a apei și se apreciază prin *consumul chimic de oxigen* (numit și indice de oxidabilitate).

Determinarea oxidabilității apei (sau a puterii reducătoare) se bazează pe capacitatea apei de a consuma oxigen . *Consumul chimic de oxigen* reprezintă cantitatea de oxigen echivalentă consumului de oxidant (permanganat de potasiu, bicromat de potasiu, sulfat de ceriu, persulfat de potasiu etc.) necesar pentru mineralizarea substanțelor organice dintr-un litru de apă.

Principalele surse generatoare de substanțe organice (ale căror concentrații pot deveni la un moment dat alarmant de mari) în apă sunt :

- antrenarea de substanțe humice din sol la contactul acestuia cu apa ;
- activitatea biologică a organismelor acvatice ;
- poluarea

II.2.2.1.5.Indicatori bacteriologici

Datorită faptului că atât solul pe care-l străbat cât și praful atmosferic conțin microbi , apele naturale sunt impurificate bacterian. Excepție fac doar apele subterane de mare adâncime, particularizate printr-o puritate bacteriologică deosebit de ridicată.

Gradul de impurificare bacteriană este cu atât mai mare cu cât apele au un conținut mai mare de substanțe organice.

Indicatorii bacteriologici ai apelor sunt corelați cu *prezența* și *numărul de germeni, germeni coliformi* și *coliformi fecali* , din unitatea de volum. Se exprimă prin numărul de germeni care se dezvoltă într-un mililitru de apă , la temperatura de 37 ^{0}C.

F. Indicatori biologici

Mediul acvatic creează condiții extrem de favorabile pentru dezvoltarea unor microorganisme și macroorganisme vegetale și animale (bacterii, ciuperci, alge albastre, alge verzi, diatomee, protozoare, viermi, antropode etc.) prezente în toate apele în cantități variabile.

În standardele de calitate a apelor (îndeosebi potabilă) sunt prevăzute următoarele caracteristici biologice mai reprezentative :

- *organisme vizibile cu ochiul liber sau microscopic ;*

Scanned with OKEN Scanner

- *organisme indicatoare de poluare a apei ;*
- *organisme indicatoare de modificare a proprietăţilor organoleptice ale apei .*

Aceşti indicatori oferă informaţii extrem de utile referitoare la gradul de puritate al unei ape sau la stadiile proceselor de autopurificare sau impurificare.

II.2.2.1.6.Condiţii de radioactivitate

Radioactivitatea este imprimată apelor de prezenţa elementelor uraniu , thoriu , radon ş.a. , provenite din surse naturale sau din deversările de ape uzate radioactive.

Apele dulci au o radioactivitate de până la 0,1 μCi / l , mai mare decât cea a apei marine (0,03 μCi / l) .

Condiţiile de radioactivitate monitorizate vizează :

- tipul radiaţiilor (ά , β, γ) ;
- caracteristicile fiecărui radionuclid încorporat , între care prioritare sunt timpul său de înjumătăţire şi timpul de înjumătăţire biologic.

Aprecierea fondului natural radioactiv se face pe baza radioactivităţii apei . Nu poate fi neglijată nici radioactivitatea organismelor acvatice şi a nămolului , care , în mod obişnuit acumulează izotopi radioactivi.

II.2.2.2. Apa utilizată de populaţie – APA POTABILĂ

Deşi ponderea apei potabile în consumul total de apă este relativ mică, importanţa ei este vitală.

Apa potabilă, cea mai importantă formă de utilizare a apei, trebuie să se caracterizeze din punct de vedere fizico – chimic prin criterii extrem de severe (tabelul II.8.). Valorile corespunzătoare tuturor indicatorilor de calitate trebuie să fie în concordanţă cu limitele prevăzute în diferite standarde în vigoare.

În condiţiile actuale, în care apele de suprafaţă sunt din ce în ce mai impurificate, se impune „potabilizarea" lor , ceea ce presupune corectarea proprietăţilor lor naturale, prin diferite procedee de tratare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.8. Principalele condiții de calitate impuse apei potabile

Parametrul	Unitatea de măsură	ROMÂNIA STAS 1342/92	UNIUNEA EUROPEANĂ Valori maxime admise	ORGANIZAȚIA MONDIALĂ A SĂNĂTĂȚII
1	2	3	4	5
CULOARE	mg/l(Pt- Co)	15	20	15
GUST	diluție	2	2	fără efect asupra consumatorului
MIROS	diluție	2	2	fără efect asupra consumatorului
TEMPERATURĂ	^0C	22	25	
TURBIDITATE	mg/l (SiO_2)	5	10	5
pH		6,5 – 7,4	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
AZOTAȚI	mg/l (NO_3^-)	45	50	45
AZOTIȚI	mg/l (NO_2^-)	0	0,1	
CALCIU	mg/l (Ca^{2+})	100	100	
CIANURI	mg / l (CN^-)	0,01	0,05	0,1
CLORURI	mg /l (Cl^-)	250		250
COMPUȘI ORGANO-CLORURAȚI (fără pesticide)	mg / l	0,0001	0,001	
DETERGENȚI	mg / l	0,2	0,2	
DURITATE TOTALĂ	^{0} D	20	15	50
FIER TOTAL	mg /l (Fe^{2+} + Fe^{3+})	0,1	0,2	0,3
MAGNEZIU	mg/l (Mg^{2+})	50	50	
OXIGEN DIZOLVAT	% saturație	18	75	
COLIFORMI în 100 ml		0,3	0	0,01
COLIFORMI FECALI în 100 ml		0,3	0	0
STREPTOCOCI FECALI în 100ml		0	0	0
CLOSTRIDIUM SULFITO – REDUCĂTOARE în 20 ml		0	1	0
GERMENI TOTALI în 1 ml apă tratată, la 37^{0}C		20	20	

Scanned with OKEN Scanner

II.2.2.3 Apa utilizată în industrie

În industrie , apa are utilizări multiple , sistematizate în tabelul II.9.

Pe plan mondial, consumul mediu de apă, însumând toate utilizările industriale ale apei s-a mărit de la circa 3,5 km^3 / an în 1900 , la 14,5 km^3 / an în 1950 , 47,2 km^3 / an în 1975 , ajungând la 117 km^3 / an în 2000.

Tabelul II.9. Cele mai importante utilizări ale apei în industrie

Utilizarea	**Domeniul industrial de folosire**
Vaporizare	Termocentrale, umidificarea aerului
În schimbătoare de căldură	Condensarea vaporilor, încălzire, răcirea solidelor şi a fluidelor
Spălarea gazelor	Siderurgie, incinerarea gunoaielor menajere, desulfurarea fumului
Spălarea solidelor	Cărbune , minereu, produse agricole
Transportul solidelor	Paste de hârtie, cărbune , pulpe, industria agroalimentară
Spălarea suprafeţelor	Tratamente de suprafaţă , semiconductori , microelectronică , vopsitorie , industria agroalimentară
Transport de ioni	Băi de tratare , soluţii apoase
Menţinerea presiunii	Recuperarea secundară a petrolului
Energie cinetică	Decalaminarea oţelului , granulaţii diverse
Fabricaţie	Bere, băuturi gazoase ,etc.

În funcţie de rolul pe care-l îndeplinesc , apele industriale pot fi subclasificate în :

- ape tehnologice;
- ape de răcire ;
- ape pentru alimentarea cazanelor de abur

Apa tehnologică

În cadrul unui flux tehnologic pentru obţinerea diverselor produse , apa poate fi:

- materie primă (în industria alimentară , industria farmaceutică , unele procese din industria chimică ,etc.) ;
- materie auxiliară (în majoritatea proceselor de fabricaţie din industria celulozei şi hârtiei , a materialelor de construcţii sau secţii de finisaj a produselor textile) ;
- mijloc de transport al materiilor prime.

Scanned with OKEN Scanner

În afară de apa utilizată în industria alimentară care trebuie să răspundă cerințelor impuse apei potabile, criteriile de calitate cerute celorlalte categorii de ape tehnologice nu sunt extrem de riguroase.

În scopul utilizării raționale a apelor industriale , trebuie luate în considerare următoarele aspecte semnificative:

- reducerea consumurilor specifice ;
- recircularea lor (după o prealabilă epurare);
- eventuala recuperare a energiei termice .

Ape de răcire

Din gama totală de utilizări ale apei în industrie , ponderea cea mai mare o au apele de răcire. Acestea sunt implicate în 60 – 80 % din totalul folosințelor industriale ale apei .

Ca element de răcire, apa este utilizată pentru menținerea temperaturilor de regim specifice diverselor procese. De asemenea poate fi utilizată pentru răcirea directă a instalațiilor sau a unor purtători de căldură.

Condițiile de calitate impuse apelor de răcire vizează în principal :

- *temperatura,* care trebuie să fie cât mai scăzută ;
- *conținutul* cât mai mic de *săruri de calciu și magneziu, de suspensii și materii organice* ;
- *acțiunea corozivă* - neglijabilă .

Ape pentru alimentarea cazanelor de abur

Aceste ape reprezintă un element esențial în instalațiile care presupun utilizarea aburului și în termocentrale.

În funcție de regimul de exploatare a cazanelor, apele folosite trebuie să răspundă unor condiții riguroase de calitate (în unele cazuri–asemănătoare celor impuse apei fizic pure) , dintre care cele mai importante se referă la :

- natura și concentrația sărurilor minerale ;
- conținutul și natura materiilor organice ;
- natura gazelor dizolvate și concentrația acestora .

Scanned with OKEN Scanner

II.2.2.4. Apa utilizată în agricultură

Principalele folosinţe ale apei în agricultură sunt :

- pentru irigaţii ;
- în zootehnie ;
- pentru piscicultură.

În vederea evitării sărăturării solului , apele utilizate pentru *irigaţii* trebuie să se caracterizeze printr-un grad cât mai redus de mineralizare. Cele mai severe restricţii se impun pentru concentraţiile apei în carbonat de sodiu, clorură de sodiu, sulfat de sodiu şi sulfat de magneziu.

Dintre apele folosite în *zootehnie*, cele mai restrictive criterii de calitate corespund apelor destinate adăpării animalelor. Cu excepţia proprietăţilor organoleptice, a culorii şi a turbidităţii, valorile celorlalţi indicatori de calitate trebuie să se încadreze în limitele corespunzătoare apei potabile.

Normele de calitate pentru apele utilizabile în *piscicultură* sunt extrem de severe numai în domeniul reproducerii şi dezvoltării salmonidelor şi al alimentării cu apă a amenajărilor piscicole salmonicole.

II.2.3. APE UZATE

Apa, care prin utilizare şi-a modificat proprietăţile chimice, biologice sau fizice iniţiale, se numeşte *apă uzată (reziduală)*.

Apa folosită se reîntoarce, mai mult sau mai puţin impurificată, în circuitul natural, sub formă de apă uzată. Componenţii prezenţi în apele uzate pot avea acţiune mai mult sau mai puţin vătămătoare asupra :

- faunei şi florei bazinului receptor;
- captărilor de apă din aval ;
- folosinţelor în agricultură ;
- instalaţiilor de canalizare;
- stării igienico – sanitare.

Apele reziduale se definesc prin *diversitatea şi variabilitatea caracteristicilor lor cantitative şi calitative* . Aceste particularităţi derivă din spectrul vast al activităţilor desfăşurate în colectivităţile din care se evacuează apele uzate (tabelul II.10.).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.10. Proveniența apelor uzate

Tip de apă uzată	Originea	Descriere
Ape uzate menajere (efluenți menajeri)	Se evacuează după ce au fost folosite pentru necesități gospodărești în locuințe și instituții publice .	Compoziția chimică a cestor ape este puțin variabilă, eterogenă și are specific organic.
Ape uzate industriale (efluenți industriali)	Provin din folosirea apei în diverse procese industriale, direct în procesul tehnologic sau în operații auxiliare	Cantitatea și compoziția lor sunt extrem de variate, fiind determinate de ramura industrială respectivă, iar în interiorul acesteia de procesul tehnologic utilizat și de mărimea producției
Ape uzate meteorice	Cu toate că inițial nu conțin agenți poluanți, străbătând atmosfera sau, mai ales, căzând pe sol, apele de ploaie sau rezultate din topirea zăpezii, antrenează diferite impurități. O parte din aceste ape se evaporă, o altă parte se infiltrează în sol, iar fracțiunea rămasă constituie apele uzate meteorice	Sunt, în principal, bogate în suspensii antrenate de sol, dar și în substanțe organice poluatoare ale solului și în microorganisme .
Nămoluri	Rezultă în cursul procesului de epurare, ca deșeuri de consistență lichidă.	Sunt suspensii mai mult sau mai puțin concentrate în elemente poluante și produșii lor de transformare.

Alte criterii de clasificare a apelor reziduale sunt corelate cu: natura poluanților gradul de agresivitate, gradul de impurificare , procedeul preferențial de epurare .

Astfel ,în funcție de *compoziția lor* , apele uzate se clasifică în :

- ape uzate cu încărcare preponderent organică fermentabilă, putrescibilă (ape uzate menajere sau cele evacuate din industria alimentară, industria pielăriei sau din spălătorii);

Scanned with OKEN Scanner

- ape uzate în a căror compoziţie predomină componenţii organici toxici (apele reziduale care provin de la generatoarele de gaze, cocserii, industria de sinteză organică, ş.a.);
- ape uzate cu grad înalt de încărcare preponderent anorganică (din industria metalurgică, industria chimică anorganică, industria materialelor de construcţii , industria minieră);
- ape uzate impurificate mixt, cu componenţi organici şi anorganici (evacuate din industria chimică, industria petrochimică, industria uşoară etc.);
- ape uzate radioactive, generate în urma folosirii apelor în tehnica nucleară .

II.2.3.1. Ape uzate menajere

Apele reziduale menajere sunt reprezentate de apele care au servit în locuinţe şi unităţi de folosinţă publică pentru necesităţile gospodăreşti (pregătirea alimentelor, spălarea articolelor vestimentare , în instalaţii sanitare ş.a.).

Volumul apelor uzate menajere şi ritmul lor de producere sunt dependente de cantitatea de apă distribuită şi de ritmicitatea utilizării ei în comunitatea respectivă .

În ceea ce priveşte compoziţia , apele uzate menajere pot fi considerate ca amestecuri complexe de materii organice şi minerale , într-o varietate de forme care cuprinde :

- particule mari şi mici de materii solide plutitoare şi în suspensie ;
- dispersii coloidale şi pseudo – coloidale ;
- soluţii.

Apa uzată menajeră conţine şi materie vie (bacterii, germeni , protozoare) . Apa uzată menajeră brută constituie un mediu excelent pentru dezvoltarea bacteriilor (dintre care unele patogene) , al căror număr estimativ poate ajunge la milioane per mililitru.

Printre substanţele organice prezente frecvent în apele uzate menajere se disting: hidraţi de carbon, grăsimi, săpunuri, detergenţi sintetici şi produşii lor de descompunere. Fiind în majoritatea lor decantabili, aceşti componenţi organici generează nămol depus în straturi suprapuse .

Scanned with OKEN Scanner

În materia minerală care intră în compoziția acestor ape predomină amoniacul și clorurile , azotații, bicarbonații, sulfații și fosfații de sodiu, calciu, potasiu, calciu, magneziu și amoniu.

Concentrația substanțelor impurificatoare este invers proporțională cu volumul de apă distribuită pentru fiecare locuitor. Componenții organici sunt prezenți în cantități mult mai mari decât cei minerali, a căror pondere este , totuși ,semnificativă.

Caracterul dezagreabil este imprimat apelor uzate menajere de prezența materiilor organice proteice și a hidraților de carbon , care intră ușor în putrefacție sub acțiunea unor bacterii anaerobe . Din aceste procese de descompunere rezultă compuși cu miros neplăcut cum ar fi hidrogenul sulfurat și unele sulfuri organice

Observație : Datorită caracteristicilor lor de compoziție relativ apropiate , în categoria apelor reziduale menajere pot fi incluse și *apele uzate zootehnice.*

II.2..3.2. Ape uzate industriale

Apele uzate industriale se evacuează în mod concentrat (din surse „punctuale"), după folosirea în procesele de obținere a materiilor prime și în cele de producere a bunurilor necesare activității economice și sociale,precum și satisfacerii nevoilor individuale ale oamenilor.

În mod practic, în industrie, orice material care intervine în procesul tehnologic poate deveni o impuritate în apele reziduale. Materiile prime și auxiliare, produșii intermediari și finali, subprodusele, reziduurile, lubrifianții și agenții folosiți pentru curățire și întreținere apar în proporții variate ca poluanți ai apelor.

În funcție de caracteristicile lor poluante, diferitele materiale industriale pot fi grupate în 8 categorii (F.Cramer) , după cum urmează :

1. *materiale solide* (nisip , șlam metalic, fibre)
   - acțiune nocivă generală: pericol de colmatare a conductelor și canalizărilor;
   - efecte fiziologice: șlamul este bactericid; fibrele dereglează echilibrul biologic;
2. *acizi liberi* (acid clorhidric, acid sulfuric, acid azotic, acid lactic etc.)
   - acțiune nocivă generală: substanțe agresive pentru metale și numeroase produse;
   - efecte fiziologice : bactericide ; influențe nocive asupra peștilor ;
3. *baze libere* (sodă caustică , sodă potasică , amoniac ș.a.)

Scanned with OKEN Scanner

- acțiune nocivă generală : solvenți pentru șlamuri ;
- efecte fiziologice: perturbări grave ale echilibrului biologic; efecte nocive asupra peștilor

4. *produse toxice* (cianuri, azotiți, cromați, hidrogen sulfurat)
   - acțiune nocivă generală : degajare de gaze toxice ;
   - efecte fiziologice: bactericide puternice; letale pentru ființele superioare (cu excepția azotiților)
5. *săruri* (sulfuri, sulfiți , sulfați , azotați , fosfați ; cloruri, fluoruri)
   - acțiune nocivă generală: la concentrații mari,clorurile și fluorurile devin substanțe agresive;
   - efecte fiziologice: perturbări ale echilibrului biologic: proliferarea algelor; extinderea pe toată suprafața lacului ; stagnarea dezvoltării bacteriilor (Cl^- și F^-)
6. *uleiuri minerale*
   - acțiune nocivă generală: depuneri pe țevi și colmatarea acestora; împiedică distrugerea biologică pe câmpurile de împrăștiere, straturile de filtrare și stimularea nămolului ;
   - efecte fiziologice: împiedică aportul de oxigen ;la concentrații mari ,devin bactericide sau împiedică dezvoltarea bacteriilor
7. *gudroane* (esență, benzină) și *solvenți organici* (alcooli, hidrocarburi clorurate)
   - acțiune nocivă generală: gaze explozive ; mirosuri intense ;
   - efecte fiziologice: împiedică aportul de oxigen; la concentrații mari devin bactericide
8. *detergenți*
   - acțiune nocivă generală : formarea de spume ; trecerea în emulsie a uleiurilor , grăsimilor și impurităților ;
   - efecte fiziologice : uneori bactericide (alchil – sulfații) și letale (pentru pești); împiedică aportul de oxigen

În spectrul extrem de vast al apelor uzate industriale sunt cuprinse :

➢ **Apele de răcire** constituie proporția principală a apelor uzate industriale. Ele au grad redus de impurificare , dacă răcirea nu se face prin contact direct cu mediul ce trebuie răcit. Principalul poluant este , în acest caz, căldura.

Scanned with OKEN Scanner

➢ **Apele de spălare** se situează, din punct de vedere al volumului , pe locul doi. Ele apar într-o varietate de industrii şi rezultă din folosirea intenţionată a apei de alimentare pentru antrenarea şi îndepărtarea unor produse nedorite .

➢ **Apele de proces** au servit ca solvent sau mediu de reacţie în procesele de prelucrare a materiilor prime. Ele au un volum relativ redus, dar sunt foarte concentrate. Apele de proces se pretează la recuperarea de materii prime, produse finite sau produse secundare utile.

Caracteristicile fizice, chimice şi biochimice ale apelor uzate industriale sunt la fel de variate ca procesele tehnologice din care provin. Variaţiei în timp a acestor caracteristici i se adaugă schimbările generate de cererea de piaţă , de modificarea unor procese de fabricaţie sau de introducerea altora noi.

Datorită acestei varietăţi este imposibilă stabilirea unor valorii medii ,în unele cazuri nici pentru aceeaşi tehnologie aplicată în diferite unităţi industriale. Nu poate fi neglijată nici contribuţia altor factori : debitul orar minim şi maxim ,natura materiei prime, posibilitatea recuperării sau recirculării locale, poluarea secundară ,.ş.a.

II.3. POLUAREA APELOR

II.3.1. DEFINIREA ŞI CLASIFICAREA FORMELOR DE POLUARE A APELOR

Poluarea apei reprezintă introducerea directă sau indirectă în apă a unor substanţe sau forme de energie susceptibile de a–i altera proprietăţile naturale şi a-i diminua potenţialul normal de utilizare.

Dacă se ia în consideraţie impactul poluării, apa prezintă următoarele caracteristici agravante :

- poate dizolva multe substanţe toxice, mobilizându-le în loc de a le lăsa pe locul de producere ;
- poate vehicula şi materiale mai dense , care în atmosferă s-ar depune uşor ;
- prezintă condiţii favorabile pentru concentrări fizice, chimice şi biologice ale agenţilor poluanţi ;
- fiind cea mai importantă substanţă pentru procesele biochimice, poluarea ei poate influenţa ,în cel mai înalt grad, întreaga textură a lanţurilor alimentare.

Scanned with OKEN Scanner

Principala cauză a poluării apelor este reprezentată de deversările de ape uzate provenite din activitățile casnice şi industriale. Aceasta constituie *poluarea artificială* , ale cărei surse pot fi :

- *neorganizate* - reprezentate de diverse centre populate amplasate în apropierea cursurilor de apă pe care le impurifică datorită raporturilor teritoriale şi de folosință a apei;
- *organizate*, ale căror reziduuri sunt deversate în râurile receptoare printr-un sistem de canalizare construit în acest scop. La rândul lor, acestea se subdivid în :
  - surse de poluare cu ape reziduale menajere rezultate de la nivelul centrelor populate canalizate, din colectivități închise, ale căror debite variază în raport cu mărimea colectivităților respective şi cu cantitatea de apă distribuită;
  - surse de poluare cu ape uzate industriale, provenite din diversele activități economice.

Perturbarea echilibrului dintre diferitele ecosisteme acvatice poate fi cauzată şi de unele *procese naturale* chimice , fizice sau biologice.

În funcție de criteriul adoptat ca referință , se disting mai multe tipuri uzuale de poluare a apei , astfel:

- *după natura agenților poluanți*
  - poluare biologică - bacteriologică ;
    - virusologică ;
    - parazitologică
  - poluare fizică - radioactivă ;
    - termică;
    - determinată de substanțe insolubile plutitoare sau sedimentabile
  - poluare chimică – pătrunderea în apă a unei game variate de substanțe, de la cele organice uşor degradabile, până la cele cu persistență îndelungată sau cu remanență
- *pe baza naturii caracteristicilor alterate prin poluare*
  - poluări care afectează proprietățile organoleptice şi fizice ale apei :

Scanned with OKEN Scanner

1.prin substanțe degradabile care consumă până la epuizare oxigenul solvit şi favorizează reacţii senzoriale dezagreabile ;

2.prin substanțe solide, de natură anorganică, ducând la înnisipări şi înnămoliri, sau organică ,al căror efect este de favorizare a depunerilor de nămol care fermentează şi se ridică la suprafața apei, sub formă de spume plutitoare ;

3.prin uleiuri, coloranți, deversări de ape tulburi care modifică aspectul fizic al apei.

- poluări care afectează proprietățile chimice sau biologice ale apei

1.prin compuşi toxici (metale grele – plumb, cupru, zinc, crom, mercur etc., cianuri);

2.prin compuşi organici nebiodegradabili sau greu biodegradabili: detergenți, pesticide, antibiotice, medicamente etc. care pot avea proprietăți fizice şi chimice nedorite sau pot imprima apei gusturi şi mirosuri deosebite;

3.prin substanțe nutritive pentru plante (azot, fosfor, potasiu) care pot stimula dezvoltarea peştilor, algelor, cu consecințe nefavorabile asupra tratamentelor de potabilizare a apei.;

4.prin săruri organice, care ridică gradul de salinitate a apei ;

5.cu germeni microbieni, virusuri şi paraziți, importanți din punct de vedere sanitar.

➢ *după scopul utilizării*

- poluare menajeră – încărcarea apei, ca urmare a utilizărilor ei în scopuri gospodăreşti ;
- poluarea industrială - impurificarea apei, după utilizarea ei în diferite procese tehnologice ;
- poluare agrozootehnică– încărcarea apei , după folosirea ei în agricultură, creşterea şi întreținerea animalelor etc.

Un criteriu de clasificare a poluării apei, cu largă aplicabilitate, în ultimii ani, se bazează pe *gravitatea efectelor sale.* De exemplu , Agenția de Mediu din Marea

Scanned with OKEN Scanner

Britanie defineşte, conform acestui indicator , trei categorii de incidente de poluare a apei :

- *Categoria I*ª cuprinde cele mai severe incidente de poluare, a căror producere poate avea una dintre următoarele implicaţii majore :
  - închiderea unei surse de alimentare cu apă ;
  - moartea unui număr considerabil de peşti ;
  - un efect persistent potenţial sau actual asupra calităţii apei sau vieţii acvatice ;
  - necesitatea unor măsuri drastice de remediere
- *Categoria a II* ª este caracteristică incidentelor semnificative , dar mai puţin grave , cum ar fi cazurile de poluare care :
  - impun necesitatea înştiinţării receptorilor din aval ;
  - determină moarea unui număr important de peşti ;
  - produc efecte măsurabile asupra vieţii animalelor din apă ;
  - contaminează fundul râului sau al canalului .
- *Categoria a III* ª corespunde incidentelor de poluare relativ minore, fără efecte semnificative sau de durată asupra apei furnizate.

II.3.2. ELEMENTE DISTINCTIVE ÎN POLUAREA APELOR

Apa este vector al agenţilor poluanţi şi habitat al unor comunităţi cu importanţă ecologică şi economică . De aceea poluarea ei, trebuie abordată atât din punct de vedere al riscului potenţial pentru om, cât şi ca o perturbare a sistemelor ecologice acvatice.

Deosebit de important este şi faptul că apa, ca substanţă cu reactivitate chimică şi ca mediu electrolitic de reacţie, favorizează numeroase interacţiuni, care influenţează puternic stabilitatea agenţilor poluanţi. Cele mai importante procese chimice din bazinele de apă sunt :

- hidroliza, care, deşi decurge cu destrucţia agenţilor poluanţi , nu este operaţională în cazul elementelor toxice (mercur, arsen) sau a radioizotopilor;
- precipitarea care asigură distrugerea sau cel puţin scoaterea temporară din circuit a unor agenţi poluanţi ;

Scanned with OKEN Scanner

- acumularea, ca o consecință a precipitării sau asimilării agentului poluant de către microorganisme .

Din punct de vedere al comportării la poluare, între mediul acvatic şi cel aerian există unele similitudini, dar şi deosebiri esențiale. Astfel, în atmosferă pot trăi numai organisme aerobe, al căror metabolism se bazează pe oxidarea elementelor nutritive cu oxigen din aer. În apă, în care pot trăi şi organisme anaerobe (al căror metabolism are la bază alte surse de energie decât oxidarea substanțelor organice cu oxigen liber), carența oxigenului este un indicator grav de poluare, dar viața poate continua.

În apă, ca şi în atmosferă, curenții joacă un rol important în efectuarea schimburilor de energie calorică, în distribuția oxigenului, în dispersarea agenților poluanți şi în circulația elementelor nutritive. În timp ce în lacuri, efectul curenților verticali şi orizontali este corespunzător unei simple amestecări , în râuri , fluxul de apă antrenează continuu şi unidirecțional rezervele de substanțe nutritive, imprimând o direcție privilegiată în dispersia agenților poluanți. Nu poate fi neglijată nici circulația subterană a apei ,mai lentă dar uneori până la adâncimi semnificative din subsol.

Diferențele sunt importante şi în ceea ce priveşte gradul specific de încărcare cu agenți poluanți a atmosferei şi respectiv a apei. Deoarece , nu există limite de miscibilitate a gazelor, proporția agenților poluanți în atmosferă depinde numai de puterea sursei de poluare. În apă se comportă similar numai agenții poluanți cu solubilitate hidrică nelimitată. Concentrația agenților poluanți parțial miscibili sau nemiscibili este condiționată de limita lor de solubilitate în apă . Dacă puterea sursei de poluare este mare , agentul poluant lichid poate forma o fază lichidă diferită de cea apoasă – poluarea apei cu produse petroliere.

Agenții poluanți solubili în apă pot atinge concentrații volumetrice mai ridicate în apă decât în atmosferă .

Se impune şi evidențierea particularităților observate în poluarea diferitelor bazine de apă . Astfel :

- *în apele curgătoare* , turbulența facilitează difuzia agenților poluanți , încetineşte sedimentarea şi , îndeosebi în cursul superior al râurilor, accentuează aerarea. Pe fundul apelor curgătoare , în porțiunea medie şi inferioară a cursului lor se află mâl şi nisip ,astfel încât apare posibilitatea concentrării agenților poluanți ;

Scanned with OKEN Scanner

- *apele stătătoare* se aseamănă cu apele curgătoare în multe privinţe, cea mai importantă fiind distribuţia agenţilor poluanţi în soluţie şi în suspensii. Diferenţele rezultă din faptul că apele stătătoare sunt comunităţi ecologice majore „închise", adică „producţia" organică nu este luată de curentul apei , iar sursele de substanţe nutritive sunt numai locale. Pe de o parte , poluarea apelor stătătoare este mai periculoasă din cauza absenţei elementului de autoepurare imprimat râurilor de scurgerea continuă a apei , dar pe de altă parte este stopată la dimensiunile lacului sau bălţii ;
- *în mări* şi *oceane*, planctonul (format din organismele care nu se pot deplasa împotriva curentului) este vector al agenţilor poluanţi, în timp ce vietăţile care înoată împotriva curentului sunt responsabile de răspândirea poluării pe direcţii independente de curenţii marini.

II.3.3. POLUAREA INDUSTRIALĂ A APEI

Procesele industriale diverse reprezintă surse deosebit de importante de poluare a apei. Importanţa lor derivă din varietatea poluanţilor şi din agresivitatea ridicată a multora dintre aceştia.

Poluanţii industriali ai apei sunt reprezentaţi de materii prime, produşi intermediari , produse finite , coproduşi şi subproduşi , a căror evaluare cantitativă este deosebit de dificilă.

Întocmirea listei complete de *poluanţi industriali* ai apelor ar presupune mii de substanţe. Ei pot fi grupaţi în *anorganici şi organici* , solubili şi insolubili (sub formă de suspensii).

Dintre **poluanţii anorganici** (tabelul II.11.) solubili, se remarcă în special acizii (acidul clorhidric, acidul sulfuric, acidul azotic, acidul fosforic), bazele (hidroxid de sodiu, amoniac şi , într-o proporţie mai redusă , hidroxidul de calciu) şi sărurile. Sub aspect cantitativ predomină clorurile şi sulfaţii de sodiu , calciu şi magneziu.

Sărurile metalelor alcaline şi alcalino – pământoase, care sunt întâlnite frecvent în natură , fiind implicate în proporţii mari şi în materia vie, pot fi tolerate pentru multe folosinţe până la concentraţii relativ mari .

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.11. Principalii poluanți anorganici ai apelor

Poluant	Proveniența	Poluant	Proveniența
Cloruri	- exploatarea sării; extracția țițeiului ; - industria chimică , -demineralizarea apelor de alimentare	Acid azotic	-decaparea metalelor; a-coperiri galvanice; pro-cese de fabricație a explozivilor, îngrășămin-telor cu azot, nitro-derivaților
Sulfați	-procese de fabricație a îngrășămintelor fosfatice ; - industria de celuloză ; - operații de sulfonare	Hidrogen sulfurat și sulfuri	-rafinării; tăbăcării; coc-serii; abatoare; siderurgie - procesele de sinteză a unor coloranți organici;
Acid clorhidric	- decaparea metalelor ; -finisări textile (vopsitorii) - procese de sinteză a unor compuși organici clorurați (insecticide, solvenți)	Amoniac și săruri de amoniu	- procese de fabricație a îngrășămintelor cu azot -cocserii; tăbăcării; spă-lătorii de lână ; - industria chimică ; - ferme de creștere a animalelor
Clor	-industria de produse cloro-sodice -industria de sinteză orga-nică - industria textilă	Hidroxid și carbonat de sodiu	- industria de produse clorosodice - tratarea superficială a metalelor ; - industria textilă
Suspensii minerale	- industria minieră; indus-tria de materiale de cons-trucții și ceramice; industria de produse cloro-sodice; - siderurgie și construcții de mașini ; - centrale termice în care se utilizează cărbunii fosili	Acid sulfuric	-mine de cărbuni sau de sulfuri; -decaparea metalelor (si-derurgie, construcții de mașini); -procese de fabricație a explozivilor,a îngrășă-mintelor cu fosfor, - operații de sulfonare din industria de sinteză organică
Cianuri	-industria chimică; secții de galvanizare; cocserii; cra-care catalitică; siderurgie		

Ionii metalelor grele (plumb, cupru , zinc, cadmiu, crom , mercur, ș.a.) prezenți în unii efluenți industriali înrăutățesc vizibil calitatea apei chiar la concentrații foarte mici . Astfel :

- *plumbul* , cu efect cumulativ, este considerat toxic pentru o concentrație în apă de 0,1 – 0,2 mg / dm^3 ;

Scanned with OKEN Scanner

- *cadmiul*, ale cărui concentrații în apele naturale se situează în jurul valorii de 1μg / dm^3, este considerat toxic la o doză de 5 μg / dm^3;
- *mercurul* - în apele naturale este absent sau prezent în concentrații extrem de reduse (sub 0,1 μg / dm^3) Creşterea concentrației mercurului în apă , până la limita toxică de 10 μg / dm^3, poate fi cauzată în parte de poluarea. industrială cu derivați minerali. În apă aceşti derivați suferă procese progresive de transformare în produşi organici, până la metilmercur, derivatul cel mai simplu , dar şi cel mai toxic;
- *cromul* are acțiune toxică (în special sub formă de Cr^{6+}) la concentrații sub 0,1μg / dm^3.

Dintre poluanții prezentați în tabelul II.11., o mențiune specială trebuie făcută asupra cianurilor, care produc una dintre cele mai grave intoxicații . Concentrația toxică este extrem de redusă , de aproximativ 0,01 mg / dm^3.

Tot în categoria poluanților anorganici se situează şi izotopii radioactivi , care , în majoritatea lor sunt încorporați în combinații minerale.

Acțiunea **poluanților organici** (tabelul II.12.), este mai puțin cunoscută şi se soldează , în majoritatea cazurilor cu modificări organoleptice evidente şi limitarea utilizărilor apei , mai ales ca apă potabilă. Dintre aceştia , se remarcă :

- *detergenții*, care datorită activității lor tensioactive au potențial de a acționa în sensul favorizării toxicității altor substanțe chimice, cu care se găsesc eventual prezenți în apă. Asupra omului, efectele toxice ale detergenților se manifestă numai la concentrații mari, de ordinul a 1g/kg. Este de menționat faptul că există date de literatură care atestă faptul că unii produşi de biodegradare ai detergenților au potențial toxic mai ridicat decât cel al compusului inițial.;
- *hidrocarburile*, dintre care, de interes din punct de vedere al acțiunii asupra organismului sunt cele *policiclice aromatice:* fluorantrenul, benzofluorantrenul ş.a. Concentrația lor uzuală în apă este mică şi variază în limite cuprinse între 0,001 şi 0,1μg / dm^3. Procesul lor de dizolvare în apă , care este foarte lent , poate fi favorizat prin prezența unor detergenți anionici.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.12. Categoriile de poluanţi industriali organici din ape

Categoria de poluanţi	Sursa generatoare	Categoria de poluanţi	Sursa generatoare
Proteine, peptide, aminoacizi	Industria berii; de preparate şi conserve de carne; de produse lactate tăbăcării; abatoare; pro-cesele de fabricaţie a fulgilor de cartofi	Hidraţi de carbon	Industria berii; industria alimentară; industria textilă; in-dustria celulozei şi hârtiei
Hidrocarburi, unsori şi uleiuri minerale	Rafinării de petrol şi schele petroliere; industria chimică; industria siderurgică; industria petrochimică; cosmetice	Grăsimi şi uleiuri vegetale	Industria de preparate şi conserve din carne şi peşte; industria produselor cosmetice; abatoare
Acizi graşi inferiori	Industria berii şi a băuturilor distilate; industria chimică organică; industria fermentativă; industria produselor lactate; cocserii	Alcooli , aldehide, cetone	Industria chimică organică; industria fermentativă; procese de fabricaţie a plăcilor fibro–lem-noase
Nitroderivaţi (alifatici şi aromatici) şi amine alifatice şi aromatice	Industria de sinteză organică; prelucrarea produselor de origine animală; industria coloranţilor, a explozivilor; tipografii şi imprimerii ; finisaje textile; cosme-tice ; hârtie	Fenoli	Industria chimică organică; cocserii; rafinării
Hidrocarburi aromatice	Industria chimică organică; cocserii ; rafinării ; curăţătorii	Tananţi	Tăbăcării şi fabrici de articole de piele; industria celulozei
Agenţi tensioactivi	Industria chimică; industria textilă; spălătorii.		

Deoarece unii dintre compuşii care apar ca poluanţi au şi valoare economică , reducerea pierderilor tehnologice este impusă nu numai de considerente de protecţia mediului. Astfel ,din apele uzate industriale şi din nămolurile reţinute în staţiile de epurare se pot valorifica cantităţi importante de materii prime prezente în compoziţia acestora, fapt care oferă posibilitatea reducerii duratei de amortizare a cheltuielilor de investiţii. De exemplu, din apele provenite din industria metalurgică, industria electronică, industria electrotehnică , industria de produse electrocasnice , tăbăcării , se

Scanned with OKEN Scanner

pot recupera săruri de crom, zinc, nichel, cupru, care pot fi reintroduse în circuitul economic.

De asemenea, din unele ape industriale se pot recupera uleiuri, grăsimi, produse petroliere etc. , iar din diferite amestecuri de nămoluri, zgură, cenuşă , steril cu materiale clasice şi / sau cu lianți se obțin materiale de construcții (cărămizi, mortar, materiale de umplutură şi impermeabilizare)

În concepția actuală ,*industria apei* - pentru că se poate aprecia că este o adevărată industrie , trebuie să acorde egală atenție produselor dorite – *apa în cantități satisfăcătoare şi de calitate corespunzătoare* şi produselor nedorite – *apele uzate şi nămolurile rezultate din epurarea lor.*

II.3.4. PROTECȚIA CALITĂȚII APELOR

În cadrul măsurilor de protecție a mediului înconjurător, nealterarea proprietăților apelor naturale se monitorizează prin respectarea valorilor limită admisibile pentru indicatorii de calitate ai apei şi implicit pentru cantitățile de impurificatori admisibile de fi evacuate în fiecare efluent, conform normelor de gospodărire a apelor pe bazine hidrografice. Limitele admisibile pentru deversarea apelor reziduale sunt direct condiționate de calitatea apei de suprafață receptoare.

După epuizarea metodelor de gospodărire rațională a apelor şi a unor soluții specifice tehnologiei din care rezultă apa uzată , se impune , în majoritatea cazurilor, aplicarea unui *procedeu adecvat de epurare.*

Epurarea apelor uzate defineşte ansamblul de măsuri şi procedee pentru reducerea sau eliminarea impurificatorilor de natură minerală, organică şi bacteriologică evacuați cu aceste ape.

Apele uzate menajere se autoepurează în mod natural prin intervenția industriei bacteriene. Autoepurarea s-a caracterizat , în trecut printr-o eficiență ridicată, care a permis aşezarea localităților, pe parcursul râurilor şi fluviilor, în aval una față de cealaltă, neexistând pericolul de contaminare biologică decât în cazul unor agenți patogeni foarte periculoşi. Odată cu creşterea volumului de ape evacuate din centrele populate şi cu diversificarea compoziției lor, a apărut necesitatea accelerării şi îmbunătățirii procesului natural de epurare a apei.

Scanned with OKEN Scanner

Apele uzate industriale se epurează în unitatea industrială respectivă , fie până la realizarea indicatorilor de calitate admisibili la deversarea directă în bazinul natural, fie parțial (preepurare), urmând ca după deversarea lor în rețeaua de canalizare, epurarea finală să se realizeze în stația orășenească.

Multitudinea poluanților din apele reziduale , variabilitatea concentrațiilor și a debitelor, au determinat existența unui număr mare de metode de epurare, de la simpla sedimentare a impurităților până la evaporarea completă a apei.

Conform unor criterii mai vechi, metodele de epurare pot fi grupate astfel:

- epurarea mecanică (primară);
- epurarea secundară;
- epurarea terțiară .

În funcție de natura procesului de bază, metodele de epurare sunt clasificate în prezent după cum urmează :

- epurarea fizică, care cuprinde: eliminarea corpurilor plutitoare (grătare, site), sedimentarea suspensiilor (decantoare, deznisipatoare), flotația (separatoare de grăsimi) ș. a.;
- epurarea chimică (fizico–chimică), în cadrul căreia se includ: coagularea, precipitarea , oxidarea , sorbția etc. ;
- epurarea biologică ;

Epurarea finală (avansată) este de dată mai recentă și constă în eliminarea poluanților care nu suferă transformări în celelalte trepte de epurare , de tipul compușilor toxici sau rezistenți la acțiunea microorganismelor. Este aplicabilă în orice stadiu al epurării și are potențial de a înlocui sau modifica una sau mai multe (eventual toate) etapele unei tehnologii clasice.

Indiferent de forma de clasificare , în metodele de epurare sunt operaționale unele procese unitare fizice, fizico – chimice , chimice și biologice, sistematizate în tabelul II.13. Unele dintre aceste procese se utilizează și la tratarea apei în scopul potabilizării , iar altele sunt specifice procedeelor de epurare a apelor uzate.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.13. Procese care stau la baza clasificării metodelor de epurare

PROCESUL / PROCEDEUL	DESCRIERE	APLICAȚII
Procese fizice , fizico – chimice şi chimice		
Trecerea peste grătare şi site	Constă în îndepărtarea din apă a particulelor în suspensie sau plutitoare care sunt mai mari decât orificiile grătarelor şi sitelor. Se realizează o reducere cu 20–30 % a materialelor grosiere în cazul grătarelor şi cu 50–70% în cel al sitelor.	În cazurile în care materialele reținute pot fi îngropate, incinerate sau pot fi mărunțite şi reintroduse în efluent
Deznisiparea	Preîntâmpină deteriorarea instalațiilor de pompare .	Se aplică apelor care conțin cantități mari de nisip sau alte substanțe minerale grele.
Flotația	Procedeu unitar de separare prin care particulele solide sau lichide se ridică la suprafața apei, în mod natural sau prin asociere cu bule de aer.	Se utilizează frecvent pentru epurarea apelor reziduale din rafinării, întreprinderi textile, unități ale industriei alimentare, fabrici de celuloză şi hârtie.
Filtrarea	Este procesul de trecere a apei printr-un mediu poros care reține substanțele în suspensie. În acest scop se utilizează materiale granulare (nisip, antracit), site din țesătură sau împletitură şi filtre cu prestrat.	Cele mai uzuale filtre pentru epurarea apelor uzate sunt cele granulare-nisip cuarțos şi cu prestrat. Filtrele cu nisip se aplică fie ca treaptă secundară de epurare, fie pentru finisarea efluenților treptei biologice
Neutralizarea	Este operația aplicabilă apelor cu influență negativă asupra pH–ului apei din emisar. Alegerea substanței adău-gate pentru corectarea pH–ului se face în funcție de caracterul apei, reactivitatea şi costul neutralizantului, volumul şi caracteristicile sedimentelor insolubile rezultante	Este necesară pentru apele uzate industriale acide (provenite de la fabricile de acizi, explozivi, îngrășăminte) sau alcaline (ale căror cantități sunt, de regulă, mai mici decât cele corespunzătoare apelor cu caracter acid)

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel II.13.)

Coagularea/ floculare	*Coagularea* reprezintă destabilizarea particulelor coloidale, prin adăugarea unui reactiv chimic numit coagulant, care introduce în apă ioni cu sarcină electrică mare. Acțiunea coagulantă de soldează cu formarea unui nămol decantabil. *Floculare* este procesul fizico–chimic de aglomerare a particulelor coloidale „descărcate" de sarcina lor electrică inițială .	Este o treaptă de mare importanță în tratarea și epurarea apelor. Asociată cu floculare, coagularea condiționează funcționarea optimă a filtrelor rapide. Este eficientă în epurarea apelor uzate evacuate din spălătoriile de cărbuni, nisip sau alte minerale, de la rafinăriile de petrol, din industria alimentară, industria metalurgică, industria prelucrătoare .
Oxidarea/ reducerea	*Oxidarea chimică* are ca obiectiv convertirea unor substanțe organice biorezistente sau anorganice nedorite în produși finali sau specii intermediare nedăunătoare. Se realizează practic cu „oxigen activ" (ozon, apă oxigenată, compuși ai clorului, iradiere cu izotopi radioactivi) *Reducerea* urmărește transformarea unor poluanți cu caracter oxidant, nociv, în substanțe inofensive sau care pot fi ulterior îndepărtate din apă prin alte metode de epurare. Agenții reducători cu utilizare practică frecventă sunt: sărurile feroase, sulfiții, SO_2, fierul metalic în mediu acid.	Epurarea frecventă a apelor reziduale care conțin compuși anorganici (săruri de fier, mangan, sulfiți, sulfuri) și substanțe organice– detergenți coloranți, aldehide, produse fitofarmaceutice. Epurarea apelor uzate cu cromați, bicromați, nitroderivați etc.

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel II.13.)

Schimbul ionic	Se bazează pe capacitatea unor materiale (schimbători de ioni) anorganice şi organice, naturale şi sintetice, care puse în contact cu apa în a cărei compoziţie se găsesc substanţe ionizante, pot înlocui ionii din apă cu ionii din structura lor. Materialele utilizate pot fi schimbători de cationi (cationiţi) sau de anioni anioniţi)	Demineralizarea apelor Dedurizarea apelor Îndepărtarea ionilor metalelor grele, a fosfaţilor, coloranţilor , pesticidelor clorurate etc.
Precipitarea (coprecipitarea)	Este procesul prin care ionii impurificatori conţinuţi în apele uzate sunt eliminaţi, prin trecerea lor sub formă de combinaţii insolubile sau slab disociate.	Epurarea apelor reziduale provenite de la obţinerea sau prelucrarea metalelor grele, din galvanotehnică, de la separarea elementelor radioactive, a compuşilor fluorului sau fosforului.
Procese biologice		
Epurarea biologică naturală o prin câmpuri de irigare şi filtrare ; o iazuri de oxidare ; o filtre lente de nisip	Se bazează pe fenomenele biochimice implicate în metabolismul microorganismelor anaerobe şi aerobe, care populează apa uzată. Are ca scop reţinerea suspensiilor organice coloidale	Microorganismele anaerobe se folosesc pentru ape uzate industriale foarte concentrate. Microorganismele aerobe se utilizează, în mod curent, pentru epurarea majorităţii apelor reziduale industriale având caracter predominat organic.
Epurarea biologică artificială	Se realizează cu filtre biologice (biofiltre) şi prin bazine cu nămol activ sau biomasă în suspensie. Procedeul cu nămol activ reproduce industrial efectul epurator al râurilor.	Epurarea apelor uzate din industria alimentară sau din unităţi agrozootehnice. Epurarea apelor reziduale cu turbiditate foarte mică, bogate în substanţe organice, dar care nu conţin coagulanţi sau clor. Etapă de tratament în epurarea terţiară a apelor uzate.

Scanned with OKEN Scanner

În scopul sporirii eficienței de epurare, corelată cu posibilitatea de eşalonare a investițiilor necesare execuției stației de epurare, există numeroase cazuri în care câteva dintre aceste procese se combină pentru realizarea unui anumit procedeu sau a unor procedee diferite .

Alegerea unui anumit procedeu de epurare presupune evaluarea unei serii de factori între care determinanți sunt cei corelați cu volumul apelor şi gradul lor de impurificare, fezabilitatea tehnică şi economică şi cu absența riscurilor ecologice. Pentru exemplificare, se prezintă modul de epurare a unor ape uzate industriale . Astfel:

- *apele uzate provenite de la fabricile de bere şi distileriile de băuturi alcoolice,* caracterizate prin cantitățile mari de substanțe organice cu azot, dizolvate şi de amidon fermentat sau produse ale acestuia , se epurează prin *recuperar , concentrare prin evaporare şi centrifugare , filtre biologice;*
- *neutralizarea , precipitarea şi epurarea biologică convențională* sunt eficiente pentru *apele reziduale evacuate din industria textilă şi de pielărie* (ape alcaline colorate, cu temperatură ridicată şi cantități mari de substanțe solide în suspensie);
- la depoluarea *apelor uzate care îşi au originea în procesele industriale cu fosfați şi fosfor* şi se caracterizează prin pH alcalin, prezența argilelor şi a substanțelor solide în suspensie , fosforului , siliciului şi a fluorurilor se aplică , de obicei, *epurarea în lagune, epurarea mecanică , coagularea şi decantarea apelor rafinate*;
- *apele reziduale* acide care conțin cianuri , fenoli, minereuri , cocs, uleiuri , substanțe în suspensii fine şi provin din *industria siderurgică,* se epurează prin *neutralizare, recuperare şi reutilizare , coagulare ;*
- metodele de epurare a *apelor uzate radioactive* evacuate din centralele nucleare sunt *concentrarea şi înmagazinarea în containere* sau *diluția şi dispersia.*

Procesele fizice şi chimice au selectivitate şi eficiență de depoluare limitate , fiind avantajoase pentru epurarea apelor reziduale cu un conținut mic de compuşi chimici poluanți . De aceea , în locul metodelor care transferă compuşii cu potențial toxic dintr-o fază în alta, precum transferul substanțelor organice volatile din ape reziduale în atmosferă, sunt preferate, de multe ori, procedeele de destrucție a materialelor poluante sau de îndepărtare selectivă a poluanților, masa de materie organică netoxică fiind ulterior tratată biologic.

Scanned with OKEN Scanner

III. ATMOSFERA – ÎNVELIŞUL GAZOS AL SCOARŢEI TERESTRE

III.1. PARTICULARITĂŢILE ATMOSFEREI

III.1.1. IMPORTANŢA ATMOSFEREI

Atmosfera se distinge de celelalte învelişuri ale planetei prin starea gazoasă în care se găsesc majoritatea atomilor şi moleculelor sale.

Atmosfera este un amestec de gaze ale căror concentraţii variază cu altitudinea. Din totalul de 5×10^{15} tone de aer atmosferic, $3,8 \times 10^{15}$ tone sunt constituite din **azot** şi $1,15 \times 10^{15}$ tone din **oxigen .**

Atmosfera este unică ,foarte mobilă şi multipotentă. Ea poate fi descrisă ca :

- fereastră şi ecran protector pentru Pământ ;
- mediu pentru transportul căldurii şi al apei ;
- verigă decisivă în ciclurile naturale ale unor elemente chimice esenţiale;
- fluid compresibil legat de Pământ prin gravitaţie ;
- receptor de energie solară ;
- fluid de lucru al unui motor termic care transportă şi redistribuie materie şi energie pe întreg globul ;
- mediul gazos de existenţă foarte important pentru plante şi animale ;
- vector al agenţilor poluanţi ;
- sediul unei varietăţi de reacţii complexe, iniţiate fotochimic , în care sunt implicate atât substanţele naturale cât şi cele antropogene.

Scanned with OKEN Scanner

III.1.2. STRUCTURA STRATIFICATĂ A ATMOSFEREI

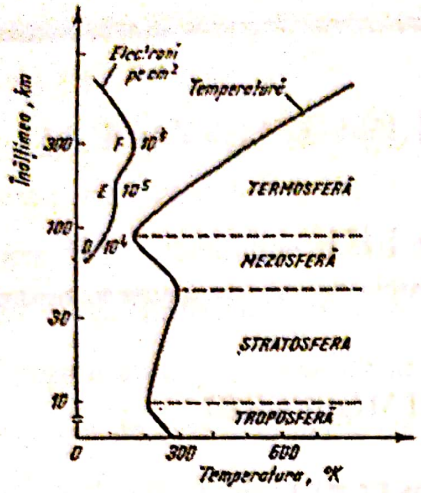


Figura III.1. Stratificarea atmosferei

Atmosfera terestră este împărțită în mai multe straturi orizontale: *troposfera* , *stratosfera, mezosfera* şi *termosfera* (figura III.1.).

Caracteristicile definitorii ale straturilor care compun atmosfera derivă din compoziția lor chimică şi fizică şi din natura proceselor care au loc. (tabelul III.1.)

Tabelul III.1. Straturile atmosferei

Învelişul atmosferic	Localizare	Descriere
TROPOSFERA	deasupra scoarței Pământului până la o altitudine de 8 – 15 km.	○ temperatura şi presiunea scad cu înălțimea ; ○ creşterea temperaturii straturilor inferioare ale aerului în contact cu suprafețele hidrosferei şi litosferei încălzite de Soare determină existența unor *curenți de convecție* ai maselor de aer ; ○ este sediul unor fenomene meteorologice prin care se asigură circuitul natural al apei
STRATOSFERA	deasupra troposferei până la o înălțime de aproximativ 50 km	• relativă izotermie (circa −55 ^{0}C) ; • absența curenților verticali de convecție; • prezența unui strat („ecran") de ozon , a cărui concentrație este maximă la altitudinea de 25 – 30 km ; • în compoziția sa chimică există praf de origine cosmică şi vulcanică ; • este sediul de producere a unor fenomene luminoase (aurore polare)

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel III.1.)		
MEZOSFERA	deasupra stratosferei până la altitudinea aproximativă de 85 km.	- temperatura descreşte cu înălţimea , atingând un minim la circa 85 km
TERMOSFERA	ultimul strat al atmosferei	▪ creşterea accentuată a temperaturii ; ▪ procese de ionizare însoţite de degajări de căldură ; ▪ plasmă diluată de electroni şi ioni (NO^+ , O_2^+ , H^+ , NO_2^- , NO_3^-) ; ▪ densitatea de ioni este maximă la altitudinea de 300 km.

Troposfera este învelişul atmosferic cu cea mai mare importanţă pentru viaţă şi procesele geochimice.

Alături de *stratosferă* , troposfera este deosebit de importantă şi din punct de vedere al poluării mediului ambiant.

Se impune menţionarea regiunii atmosferice situate la altitudini cuprinse între 25 – 50 km şi care se numeşte *ozonosferă.* În această zonă, „ecranul" de ozon, provenit din transformarea unei fracţiuni de oxigen, se constituie într-un mijloc de protecţie pentru viaţă, apărând organismele de acţiunea vătămătoare a radiaţiilor ultraviolete.

În partea periferică a atmosferei , radiaţiile solare produc ionizarea atomilor şi moleculelor. Zona atmosferică în care particulele de gaz sunt ionizate într-o proporţie apreciabilă se numeşte *ionosferă* .La rândul ei , ionosfera este formată din diferite regiuni , între care pot fi menţionate :

- stratul D–cu o înălţime de 70km, având o densitate electronică de 10^4electroni/cm^3;
- stratul F, caracterizat printr-o înălţime de 300km şi o densitate de 10^6electroni/cm^3

Ionosfera are proprietatea de a reflecta undele radio, permiţând realizarea de comunicaţii terestre la mare distanţă.

Zona îndepărtată a atmosferei (la altitudini de peste 600–700 km), în care particulele de gaz ionizat, purtătoare de sarcini electrice, se dispun după direcţiile liniilor de forţă ale câmpului magnetic la a cărui influenţă sunt supuse, se numeşte *magnetosferă.* În magnetosferă abundă electronii şi protonii .

Scanned with OKEN Scanner

La mii de kilometri de Pământ , în cadrul magnetosferei există o zonă în care predomină protonii şi electronii de energie înaltă. În această regiune se evidenţiază două subzone numite centuri naturale de radiaţii sau centuri Van Allen , caracterizate printr-o densitate maximă a acestor particule.

Nu se poate fixa o anumită limită superioară a atmosferei. Aerul se rarefiază treptat, până la înălţimi de sute de mii de kilometri, când particulele de gaz ajung la fel de rare ca în spaţiul interplanetar.

III. 1.3. COMPOZIŢIA CHIMICĂ NATURALĂ A AERULUI ATMOSFERIC

Aerul este un amestec de gaze în proporţii foarte diferite (tabelul III.2.). În acest amestec predomină *azotul* şi *oxigenul*, care formează peste 99 % din aerul atmosferic.

Tabelul III.2. Compoziţia aerului atmosferic

Componentul	**Formula chimică**	**Masa moleculară**	**Concentraţia în aer , % în volume**	**Concentraţia în ppm sau µl / dm^3**	**Densitatea, g / l**
AZOT	N_2	28,013	**78,08**	780 800	1,25
OXIGEN	O_2	31,98	**20,95**	209 500	1,42
ARGON	Ar	39,94	0,932	9 320	1,78
DIOXID DE CARBON	CO_2	44,011	0,03	325	1,97
NEON	Ne	20,17	0,00046	18	0,90
HELIU	He	4,003	0,00161	5,2	0,18
KRIPTON	Kr	83,80	0,00011	0,5	3,73
XENON	Xe	131,30	0,0060	0,08	5,90

Azotul atmosferic constituie o verigă importantă în circuitul azotului în natură.

Datorită oxigenului pe care-l conţine , aerul este unul dintre factorii esenţiali ai existenţei vieţii pe Pământ.

Deosebit de importantă este şi prezenţa dioxidului de carbon , implicat în asimilaţia clorofiliană.

Alături de constituenţii indicaţi în tabelul III.2 , aerul atmosferic mai conţine :

Scanned with OKEN Scanner

- cantităţi variabile de vapori de apă (0 – 4 %) ;
- compuşi ai azotului (amoniac şi oxizi de azot) ;
- ozon în concentraţii foarte mici (0,02 – 0,03 mg / m^3);
- gaze care se degajă din scoarţa terestră , de origine biochimică (CH_4, H_2S, H_2 , etc.)
- praf terestru şi cosmic ;
- microorganisme şi vaporii lor ;
- vapori de mercur (0,02 γ / cm^3);
- vapori de iod (1 γ / cm^3 (până la 52 γ / cm^3 – pe malul mărilor)) .

Compoziţia chimică naturală a aerului este influenţată de următorii factori cu acţiune determinantă la diferite altitudini :

1. curenţii verticali de aer generaţi de diferenţele termice dintre straturile atmosferice;
2. tendinţa naturală a gazelor de a se amesteca ;
3. gravitaţia ;
4. radiaţiile solare.

Astfel, acţiunea cumulată a *primilor doi factori* asigură *invariabilitatea compoziţiei* prezentate în tabelul III 1.2, până la *o înălţime de circa 100 km.*

La altitudini de peste 100 km , devine pregnantă *acţiunea gravitaţiei* , care produce o *separare a gazelor* în funcţie de masa lor. În acest context , la înălţimi foarte mari , devin preponderente gazele uşoare – hidrogenul şi heliul.

Un alt factor cu influenţă decisivă asupra compoziţiei chimice a aerului atmosferic, la diferite înălţimi, este reprezentat de *radiaţiile solare* . Datorită capacităţii aerului de a absorbi cea mai mare parte a acestor radiaţii, gazele constituente sunt implicate în diverse reacţii chimice, a căror desfăşurare generează modificări semnificative ale compoziţiei sale. Dintre aceste reacţii se evidenţiază desfacerea moleculelor de gaze în atomi liberi şi fotoionizarea lor.

În straturile atmosferice superioare se produc următoarele reacţii chimice exoterme :

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2O$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$$

$$O_3 + O \rightarrow 2\,O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

În jurul altitudinii de 100 km , atmosfera conține specii reactive de tipul : O , H, OH , O_3 și NO.

Ionizarea atomilor și moleculelor de gaze sub acțiunea razelor solare se soldează cu formarea , la altitudini mari (în ionosferă) , de cationi : O_2^+ , O^+ , N^+ , H^+ He^+ , H_3O^+ , $H_3O^+ \cdot H_2O$, $O_2^+ \cdot H_2O$ și respectiv anioni : NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} . A fost semnalată și prezența sporadică a ionilor Na^+ , Mg^+ , Fe^+ , Si^+ și Ca^+, proveniți din meteoriții pulverizați în straturile superioare ale atmosferei.

III. 1. 4. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A AERULUI ATMOSFERIC

III.1.4.1. Caracteristici fizice

Proprietățile fizice ale aerului curat se definesc în **condiții normale** (starea standard), descrise prin temperatura de 0 ^{0}C și presiunea de 760 mm Hg , pentru care :

- masa moleculară medie este 28,788 (dacă se ia ca bază $H_2 = 2$) , respectiv 29,012 , în cazul în care baza o constituie O = 16 ;
- volumul ocupat de un mol de aer (volumul molar) este 22,414 cm^3 ;
- densitatea variază între 1,2926 – 1,2973 g / cm^3 (sau kg /m^3).

Valorile principalelor constante fizice ale aerului sunt sistematizate în tabelul III. 3.

Tabelul III.3. Proprietățile fizice ale aerului

CARACTERISTICA FIZICĂ	VALOAREA
Conductibilitatea termică	0,0000533 cal / $cm^3 \cdot$ grd · s
Vâscozitatea (η)	0,0001709
Viteza sunetului în aer	331,48 m/s
Viteza medie a moleculelor	44690 cm / s
Diametrul mediu molecular	$3,1 \cdot 10^{-8}$ cm
Indicele de refracție (la temperatura ordinară)	1,0002911 – 1,0002947
Constanta dielectrică (ε)	1,0005754
Proprietăți paramagnetice cu o susceptibilitate magnetică χ (la 20 ^{0}C) de:	$+ 2,91 \cdot 10^{-8}$
La 760 mm Hg , 1000cm^3 apă dizolvă : la 0 ^{0}C la 20 ^{0}C la 30 ^{0} C	 29,18 cm^3 aer 18,63 cm^3 aer 15,64 cm^3 aer
Sub presiune , aerul dizolvă cantități apreciabile de lichide volatile care vin în contact cu el	

Scanned with OKEN Scanner

În absența impurităților , aerul uscat sau umed are o capacitate foarte mică de a absorbi radiațiile electromagnetice. În domeniul spectral 0,4 – 0,8μ, coeficientul mediu de transparență al aerului este de 0,99718.

Calitatea şi intensitatea culorii albastre a aerului depind de absorbția selectivă a radiațiilor de către oxigenul, azotul şi vaporii de apă care intră în compoziția sa.

Aerul poate juca rol de vehicul în transportul rapid al multor factori nocivi , începând cu praful şi terminând cu cele mai toxice substanțe în formă gazoasă sau fin pulverizată.

Principalele proprietăți fizice ale aerului cu impact asupra calității vieții sunt :

- temperatura ;
- presiunea ;
- umiditatea ;
- curenții de aer.

➢ **TEMPERATURA AERULUI** este un factor determinant în :

- stabilirea caracteristicilor climaterice ale unei zone geografice ;
- formarea curenților de aer implicați în poluarea şi purificarea atmosferică.

Acțiunea coroborată a unor factori de natură astronomică (derularea ciclică a zilelor şi nopților), fizică şi geografică (altitudinea, nebulozitatea, culoarea şi compoziția solului, existența suprafețelor de apă, a vegetației şi a centrelor populate) determină variații importante ale temperaturii aerului atât pe orizontală cât şi pe verticală.

Ca regulă generală, temperatura aerului descreşte cu altitudinea. În funcție de valoarea gradientului termic corespunzător acestei descreşteri , se definesc următoarele tipuri semnificative :

- *atmosferă neutră* (indiferentă) în care temperatura aerului scade cu 0,6 ^{0}C pe suta de metri ;
- *atmosferă stabilă* , cu descreşteri ale temperaturii cu înălțimea de valori mai mici decât 0,6 ^{0}C / 100 m. Un caz particular al acestei stabilități este *inversiunea termică,* instalată atunci când temperatura aerului , în loc să scadă, creşte cu înălțimea.
- *atmosferă instabilă* , caracterizată prin scăderi ale temperaturii cu valori superioare celei a gradientului termic normal (0,6 ^{0}C / 100 m)

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentarea grafică a variației temperaturii pe verticală se numește profilul termic al atmosferei. Pentru același loc geografic, cele mai mari variații ale profilului termic al atmosferei se înregistrează în apropierea solului , care ziua se încălzește accentuat de la radiația solară și noaptea se răcește puternic prin emisia de corp negru a Pământului. Pe aceeași verticală a locului de observație , gradientul termic la sol poate să prezinte diferențe semnificative față de profilul termic la o anumită înălțime.

În același loc de observație, profilul vertical al temperaturii aerului prezintă variații și în diferite ore ale zilei (figura III.2.).

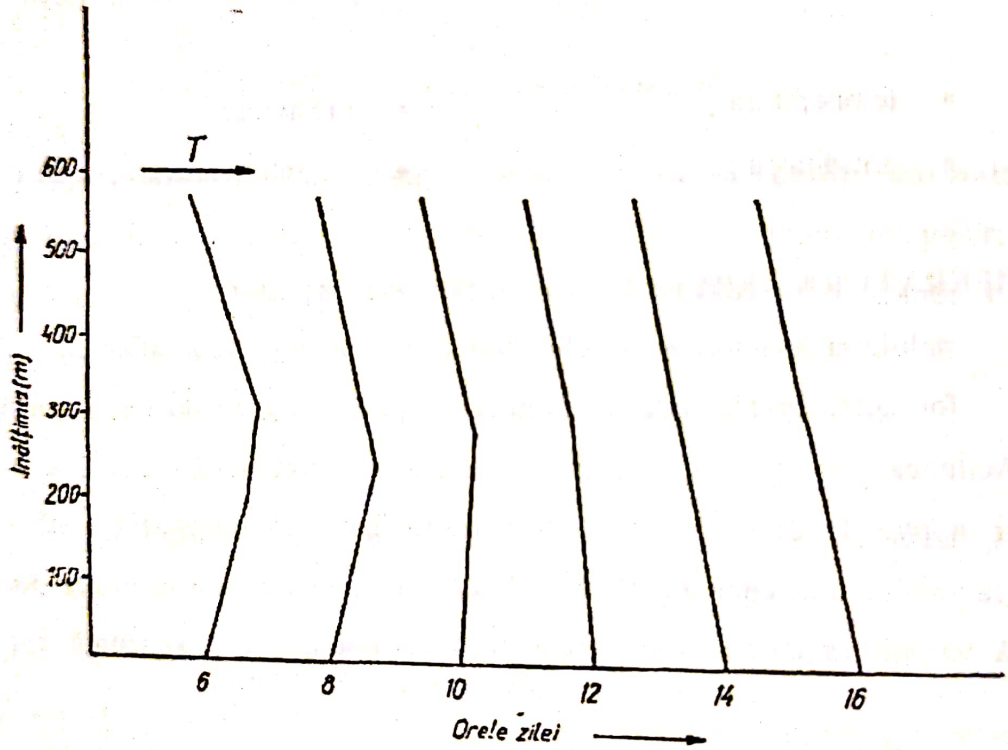


Figura III.2. Evoluția profilului termic al atmosferei ,în timpul aceleași zile

Astfel se poate observa că inversiunea termică din apropierea solului (până la înălțimi de 300 m) la ora 6 , dispare la orele amiezii.

➢ **UMIDITATEA** este imprimată aerului atmosferic de vaporii , picăturile și cristalele de apă pe care le poate conține.

În funcție de modul de exprimare , umiditatea atmosferică poate fi :

- *absolută* (U_a) , care definește cantitatea de apă prezentă la un anumit moment într-un volum dat de aer (g / m^3);

Scanned with OKEN Scanner

- *maximă* (presiunea de saturație a aerului cu vapori de apă , la o temperatură considerată),U_m. Reprezintă cantitatea maximă de vapori de apă dintr-un volum de aer atmosferic , la o anumită temperatură (g / m^3) ;

- *relativă* , U_r , corespunzătoare cantității de apă (U_a) raportată la cantitatea maximă de apă (U_m) dintr-un anumit volum de aer atmosferic la o temperatură dată. Procentual, umiditatea relativă este dată de relația :

$$U_r\,\% = 100\frac{U_a}{U_m} \qquad \text{III.1.}$$

Umiditatea atmosferică este permanentă. Totuşi, circulația continuă a moleculelor individuale de apă între apa oceanelor, umiditatea atmosferică, picăturile de apă , apa râurilor şi cea a mărilor , instituie un ciclu caracteristic.

Prin implicarea ei în fenomene fizice şi chimice, umiditatea atmosferică intervine în poluarea aerului.

➢ PRESIUNEA ATMOSFERICĂ

Pe fundul „oceanului atmosferic" , adică la nivelul mării , aerul apasă cu o forță de circa 100 000 N pe fiecare m^2 (cu variații nesemnificative în funcție de temperatura aerului şi deplasarea maselor de aer). Prin convenție, se consideră ca *presiune atmosferică normală* presiunea exercitată de o coloană de mercur la 0^0C, cu o înălțime de 760 mm , situată la nivelul mării , la latitudinea de 45^0.

Presiunea atmosferică descreşte neliniar cu altitudinea. De exemplu, în troposferă , presiunea variază cu înălțimea conform relației :

$$\frac{dp}{dz} = -g\rho \qquad \text{III.2.}$$

unde p = presiunea ; z = înălțimea ; g =accelerația gravitației; ρ = densitatea atmosferei.

Datorită micşorării forței de gravitație , aerul se rarefiază la înălțimi mari, astfel încât la peste 60 km există o proporție de 2 % din masa totală.

➢ CURENȚII ORIZONTALI (vânturile) ŞI VERTICALI DE AER

Pot fi definiți ca deplasări orizontale sau verticale ale maselor de aer, generate de gradienți termici.

Dinamica maselor de aer are un impact major asupra impurificării atmosferei .

Scanned with OKEN Scanner

III.1.4.2. Acțiunea chimică a aerului

Aerul nu este un mediu inert; oxigenul liber pe care-l conține îi conferă *caracter oxidant.*

Alături de aportul oxigenului, interacțiunile chimice din atmosferă sunt intensificate prin contribuția următorilor factori :

- iradierea solară ;
- umiditatea atmosferică ;
- regimul termic variabil al atmosferei ;
- contactul continuu – prin turbulență – cu solul şi suprafața apelor .

Iradierea solară este responsabilă de reacțiile fotochimice, a căror desfăşurare în atmosferă poate intensifica acțiunea toxică a unor componenți. De exemplu, aldehidele şi cetonele care rezultă în gazele de eşapament , sunt implicate în reacțiile fotochimice prezentate în tabelul III .4 .

Tabelul III.4. Reacții fotochimice ale aldehidelor şi cetonelor din gazele de eşapament

Compusul carbonilic	Reacția fotochimică primară
ALDEHIDE	$H_2CO + h\nu \rightarrow H\cdot + HCO\cdot$ $CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3\cdot + HCO\cdot$
CETONE	$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3\cdot + CH_3CO\cdot$

Radicalii rezultați prin aceste radiolize participă apoi la reacții în care se formează compuşi ce sunt, de multe ori, mai toxici şi mai iritanți decât cei inițiali (monoxidul de carbon, CO, nitratul peroxidic al acidului acetic, CH_3COONO_2, cunoscut sub denumirea prescurtată de PAN).

Umiditatea aerului extinde spectrul proceselor chimice din atmosferă prin *reacții de hidroliză* cum ar fi :

$$COCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,HCl$$

Scanned with OKEN Scanner

sau *de adiție* cu oxizii de sulf sau de azot. De exemplu , din reacția cu dioxidul de sulf, SO_2,

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

rezultă acidul sulfuros, H_2SO_3, care, tot în atmosferă, poate fi oxidat până la acid sulfuric. Acidul sulfuric, H_2SO_4, astfel format are o puternică acțiune vătămătoare asupra vegetației.

Regimul termic variabil al atmosferei poate contribui, în perioadele cu temperaturi ridicate, la accelerarea unor reacții chimice .

Contactul cu apa – direct cu suprafața mărilor și oceanelor sau prin ploi – poate determina „spălarea" gazelor acide (dioxid de sulf, oxizi de azot, dioxid de carbon) și fixarea lor sub formă de sulfați , azotați, etc.

O particularitate chimică importantă este relativa *capacitate de autoepurare* a atmosferei, datorată deplasării continue a tuturor substanțelor care intră în compoziția sa.

III.2. CARACTERIZAREA CELOR MAI REPREZENTATIVE GAZE ATMOSFERICE

Din punct de vedere al abundenței , componenții aerului atmosferic pot fi grupați în trei categorii :

- **COMPONENȚI MAJORI**
  - azotul molecular , N_2;
  - oxigenul molecular , O_2;
  - argonul , Ar
- **COMPONENȚI MINORI**
  - apa , H_2O;
  - dioxid de carbon , CO_2 ;
  - neon, Ne ;
  - heliu , He ;
  - metan , CH_4;
  - kripton , Kr ;
  - hidrogen molecular , H_2 ;
  - protoxid de azot , N_2O ;
  - monoxid de carbon , CO ;
  - ozon , O_3;
  - xenon , Xe

Scanned with OKEN Scanner

- **COMPONENȚI ÎN URME**
  - amoniac , NH_3 ;
  - monoxid de azot , NO ;
  - dioxid de sulf , SO_2 ;
  - hidrogen sulfurat , H_2S

Corelând această clasificare cu structura chimică şi cu gradul de implicare în procesele atmosferice , în acest capitol, principalele gaze constituente ale aerului vor fi prezentate în ordinea :

- azotul molecular ;
- oxigenul şi compuşii săi ;
- argonul

III. 2.1. AZOTUL MOLECULAR

Elementul AZOT (numit şi nitrogen), **N**, este un nemetal din grupa a V^a a sistemului periodic având masa atomică 14,0067 şi numărul atomic Z=7. Configurația electronică a atomului neutru este $1s^1$, $2s^2$ p^3.

Aerul atmosferic conține aproximativ 78 % (în volume) **azot molecular, N_2.** Moleculele de azot sunt compuse din doi atomi legați printr-o legătură covalentă triplă: **:N ≡ N :**

➢ PROPRIETĂȚI FIZICE

- Azotul este un gaz incolor, inodor şi insipid.
- Nu întreține arderea şi viața .
- Prezintă proprietăți diamagnetice.
- Solubilitatea în apă este mult mai mică decât cea a oxigenului (la 0 ^{0}C , într-un litru de apă se dizolvă 23,2 ml azot).

➢ PROPRIETĂȚI CHIMICE

- Azotul molecular se caracterizează printr-o *stabilitate remarcabilă* (la 500 ^{0}C numai 26 % din moleculele sale sunt disociate) şi o *reactivitate extrem de scăzută.*

Scanned with OKEN Scanner

- Deosebit de inert din punct de vedere chimic, azotul se combină cu un număr extrem de mic de elemente , între care pot fi menționate hidrogenul , oxigenul şi câteva metale.
- *Amoniacul* , NH_3 (tabelul III.5.), obținut prin sinteză directă din elementele constituente :

$$N_2 + 3H_2 \leftrightharpoons 2\,NH_3$$

este materia primă din care provin indirect majoritatea combinațiilor azotului. În atmosferă ,amoniacul se poate găsi sub formă de gaz (provenit , în cea mai mare parte din destrucția biologică a substanțelor organice din sol sau din fabricarea şi utilizarea îngrăşămintelor cu azot) şi de aerosoli lichizi (hidroxid de amoniu, NH_4OH) sau solizi (sulfat de amoniu, $(NH_4)_2SO_4$, clorură de amoniu, NH_4Cl, etc.). În compoziția naturală a aerului atmosferic, amoniacul gazos face parte din categoria componenților în urme, concentrația sa fiind estimată la 4 ppb.

Tabelul III.5. Caracterizarea fizico – chimică a amoniacului

PROPRIETĂȚI FIZICE	PROPRIETĂȚI CHIMICE
• Gaz incolor, cu miros puternic înecăcios ; • Este mai uşor decât aerul • Solubilitatea în apă este foarte mare (un litru de apă de 0^0C dizolvă 1150l = 900gNH_3)	• Caracter bazic, care-i conferă capacitatea de a neutraliza diferiți componenți acizi din atmosferă : $NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4$ $NH_4HSO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$ $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$ • Cu reactivul Nessler, $K_2[HgI_4]$, în mediu alcalin , formează o colorație galben – brună : $NH_3 + 2\,(2K^+ + [HgI_4]^{2-}) + (K^+ + OH^-) \rightarrow$ $\rightarrow Hg_2I_3NH_2 + 5\,(K^+ + I^-) + H_2O$ Această reacție se aplică la determinarea cantitativă a amoniacului atmosferic.

➢ PROPRIETĂȚI BIOCHIMICE

- Azotul este deosebit de important din punct de vedere biochimic, intrând în compoziția materiei vii.

Scanned with OKEN Scanner

- *Circuitul azotului în natură*. Între azotul atmosferic şi azotul de natură organică se realizează un *ciclu* reprezentat grafic în figura III.3.

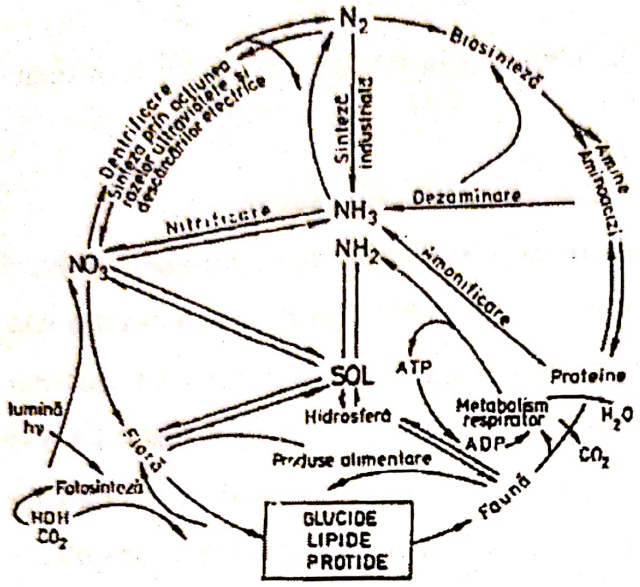


Figura III.3. Circuitul azotului în natură

Pătrunderea azotului atmosferic în sol se realizează pe două căi , descrise în tabelul III.6.

Tabelul III.6. Prezentarea căilor prin care azotul atmosferic ajunge în sol

Calea	**Etape**	**Cantitatea medie de azot acumulată anual în sol**
Prin descărcări electrice şi sub influenţa radiaţiilor solare	• oxidarea unei fracţiuni din azotul atmosferic la oxizi de azot; • în urma dizolvării oxizilor de azot în apa meteorică se formează acidul azotos (HNO_2) şi acidul azotic (HNO_3) ; • carbonaţii de la suprafaţa solului dau cu HNO_2 şi HNO_3, azotiţii şi azotaţii corespunzători , solubili în apă ; • azotiţii şi azotaţii se acumulează în sol şi în ape stătătoare (lacuri, mări) şi sunt utilizaţi de plante	300 g la hectar
Microbiologică	• bacteriile fixatoare de azot: - NOSTOC–algă albastră monocelulară ; - din genul RHISOBIUM – care trăiesc în simbioză pe rădăcinile plantelor leguminoase ; - AZOBACTER – care trăieşte în solurile bogate în humus folosesc azotul la biosinteza substanţelor proteice necesare lor şi plantelor gazdă ; • după moartea acestora, mor şi bacteriile; compuşii cu azot se acumulează în sol	5 kg la hectar

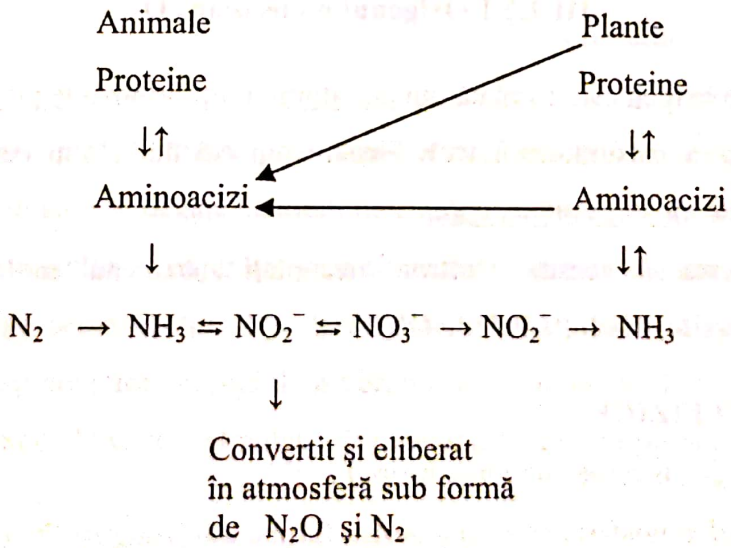
Scanned with OKEN Scanner

Azotul mineral este extras de plante din sol sub formă de săruri de amoniu şi azotaţi. Plantele transformă aceste săruri în compuşi organici cu azot. La rândul lor, animalele extrag cantitatea de azot combinat care le este necesară din plantele pe care le consumă.

Principala sursă care furnizează azotul necesar organismului este reprezentată de procesul de putrezire a plantelor şi animalelor , după moartea lor. Acest proces se desfăşoară sub acţiunea :

- *bacteriilor de desaminare*, care transformă azotul din combinaţiile organice în amoniac ;
- *bacteriilor denitrifiante* , care oxidează cantităţi mici de amoniac la azot care se reîntoarce în natură (se realizează astfel circuitul azotului în natură);
- *bacteriilor nitrifiante (*din genurile *Nitrosomonas* şi *Nitrobacter*) care intervin asupra celei mai mari proporţii din amoniac. Bacteriile *Nitrosomonas* oxidează amoniacul la acid azotos , care formează azotiţi . Azotiţii sunt oxidaţi de bacteriile din genul *Nitrobacter* până la azotaţi. Cantităţile mari de energie eliberate în aceste oxidări sunt consumate de bacteriile nitrificante în biosinteza compuşilor esenţiali pentru viaţă

Succesiunea transformărilor chimice care descriu evoluţia ciclică a azotului în natură poate fi redată simplificat astfel :



➢ EFECTE FIZIOPATOLOGICE

Azotul nu exercită efecte nocive , decât în condiţii de presiune ridicată, prin tulburări ale sistemului nervos - sindromul „narcoză hiperbară".

Scanned with OKEN Scanner

III.2.2. OXIGENUL ŞI COMPUŞII SĂI

Elementul OXIGEN, **O** , este un nemetal din grupa a VI ^{a} a sistemului periodic, cu masa atomică 16,00 şi număr atomic Z=8. Datorită configuraţiei electronice $1s^2$ $2s^2$ p^4 a atomului neutru, oxigenul este un element puternic electronegativ.

Oxigenul este elementul cu cea mai largă răspândire şi distribuţie din scoarţa terestră. Reprezintă 20,9 % din volumul aerului atmosferic şi 23 % din masa acestuia.

Formele sub care există oxigenul în atmosferă sunt :

- moleculară, O_2 ;
- ozon , O_3 ;
- atomi liberi , O , în straturile superioare.

De asemenea, oxigenul este prezent în atmosferă şi sub formă :

- oxizi ai carbonului ;
- oxizi ai azotului ;
- oxizi ai sulfului ;
- acizi (HNO_3 şi H_2SO_4)
- radicali liberi (de exemplu radicalul hidroxil , $\cdot OH$ şi radicalul superoxid , $\cdot O_2$)

III.2.2.1.Oxigenul molecular , O_2

Molecula de oxigen este formată din doi atomi uniţi printr-o legătură covalentă dublă (confirmată prin măsurători fizice). Fiecare din cei doi atomi care alcătuiesc molecula posedă câte *un electron necuplat*.

Datorită existenţei acestor electroni necuplaţi , oxigenul molecular are o proprietate excepţională , fiind PARAMAGNETIC.

➢ **PROPRIETĂŢI FIZICE**

- Este un gaz incolor, inodor şi insipid ;
- Oxigenul atmosferic este un amestec format din izotopii ^{16}O (99,7587%), ^{17}O (0,0374%) şi ^{18}O(0,2039%);

Scanned with OKEN Scanner

1500 Nm³/h ...

- Solubilitatea în apă este relativ mică (31 ml O_2 într-un litru de apă , la 20^0C) , dar suficientă pentru a face posibilă viața florei și faunei acvatice. Este dependentă de temperatură.

➢ **PROPRIETĂȚI CHIMICE**

Oxigenul biatomic se remarcă prin capacitatea sa deosebită de a reacționa cu o gamă extrem de numeroasă și variată de substanțe chimice.

Reacția de transformare oxidativă a unei substanțe chimice, având drept caracteristică definitorie degajarea unei cantități semnificative de energie, se numește *ardere.* Alături de cantitatea de energie degajată, arderile pot constitui și surse importante de obținere a unor compuși chimici valoroși.

Arderile pot avea loc cu oxigen (mai violent) sau în curent de aer.

În funcție de viteza de desfășurare , se disting :

o ***arderi vii***, care se produc rapid și cu degajări mari de lumină și căldură. Exemple reprezentative :

- arderea hidrogenului
  $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$
- arderea sulfului
  $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- arderea carbonului
  $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- arderea magneziului
  $2\,Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO$
- arderea fierului
  $3\,Fe + 2\,O_2 \rightarrow Fe_3O_4$

o ***arderi lente***, particularizate prin temperatura joasă la care se desfășoară și durata mare de timp în care se degajă cantități de energie echivalente cu cele ale arderilor vii. Temperatura mediului înconjurător care absoarbe progresiv căldura degajată din aceste arderi nu crește semnificativ. Reacții de ardere lentă au loc în cursul procesului de respirație a viețuitoarelor , la ruginirea fierului sau oțetirea vinului.

Din punct de vedere al potențialului valorificabil , se pot menționa următoarele procese:

- arderea combustibililor solizi, lichizi și gazoși , care reprezintă principala sursă de căldură . Alte efecte importante ale acestor procese sunt asociate cu emisia de radiații , preponderent din spectrul vizibil (flacăra) și cu energia mecanică a gazelor de ardere ;

Scanned with OKEN Scanner

- arderea substanţelor reziduale, toxice, nocive şi a deşeurilor, cu sau fără recuperarea căldurii . Efectul principal urmărit este cel de distrugere a substanţelor supuse arderii ;
- arderile gaz – solid, gaz – lichid şi gaz – gaz , implicate în diverse tehnologii chimice şi a căror importanţă derivă din produşii de reacţie ;
- oxidările ce fac posibilă şi întreţin viaţa , furnizând energia şi substanţele necesare ei ;
- procesele biochimice (fermentaţiile) de interes industrial , generatoare de substanţe utile şi de energie.

➢ PROPRIETĂŢI BIOCHIMICE

Oxigenul molecular este indispensabil vieţii pe Pământ .

Există un număr limitat de organisme inferioare (drojdii , unii microbi) numite *anaerobe* care pot trăi fără oxigen. Esenţa vieţii celorlalte organisme – *aerobe* - constă în desfăşurarea a două procese biologice naturale, consumatoare de oxigen: respiraţia şi putrezirea .

1. *Respiraţia*

Vieţuitoarele aerobe absorb oxigenul din aer şi îl consumă în arderile lente care au loc în organismele lor

Proces biochimic extrem de complex, respiraţia poate fi reprezentată schematic astfel :

$$C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O\ (l) + \textbf{ENERGIE}$$

Energia eliberată din aceste arderi este folosită de fiinţele vii pentru sinteza substanţelor organice necesare organismelor lor, iar în cazul animalelor şi pentru producerea travaliului muscular.

2. *Putrezirea organismelor moarte*

După moartea animalelor şi plantelor, în procesele de degradare a materiei conţinute în organismele lor (putrezire) , se consumă oxigen molecular.

3. *Asimilaţia clorofiliană . Circulaţia oxigenului în atmosferă*

Adăugând celor două procese vitale anterior prezentate arderea combustibililor, ar rezulta că rezerva de oxigen atmosferic s-ar diminua până la dispariţie , dacă nu s-ar reînnoi continuu.

Scanned with OKEN Scanner

Procesul de primenire a oxigenului din atmosferă are loc numai în plantele verzi, expuse luminii solare, prin *asimilaţie clorofiliană* (fotosinteză). În cursul acestui proces, plantele absorb (asimilează) dioxid de carbon din aer, reţin carbonul sub formă de combinaţii organice şi elimină tot oxigenul . Aşadar, există o *circulaţie atmosferică a oxigenului*, puternic întrepătrunsă cu cea a carbonului şi care poate fi reprezentată schematic astfel:

$$CO_2 \xrightarrow{h\nu} \text{materii organice} + O_2 \rightarrow CO_2 \text{ etc.}$$

Calcule estimative au indicat că întreaga cantitate de oxigen atmosferic este reciclată prin biosferă într-un interval de aproximativ 6 000 ani.

➢ **EFECTE FIZIOLOGICE**

Deficitul de oxigen la nivelul plămânilor produce starea de *hipoxie* sau *anoxie*, care presupune scăderea mai mult sau mai puţin pronunţată a oxigenului în organism sau în unele organe şi ţesuturi.

Gravitatea fenomenelor este dependentă de micşorarea concentraţiei oxigenului din aer şi a presiunii atmosferice.

Între scăderea nivelului concentraţiei oxigenului atmosferic şi starea de sănătate există următoarea dependenţă :

- până la 18 % nu se produc tulburări ;
- între 15 – 18 % apar tulburări uşoare legate de efectul de compensare a lipsei de oxigen : accelerarea ritmului cardiac , creşterea presiunii arteriale ş.a. ;
- între 10 – 15 % , capacitatea de compensare este depăşită şi apar tulburări manifeste ;
- sub 8 – 10 % , viaţa nu mai este posibilă.

Fenomenele sunt similare în cazul scăderii presiunii atmosferice la altitudine. Astfel :

- scăderea presiunii parţiale a oxigenului în aerul atmosferic este uşor compensată până la altitudini de 3000 m ;
- între 3000 – 6000 m pot apărea tulburări hipoxice uşoare ;
- între 6000 – 8000 m , tulburările hipoxice sunt manifeste ;
- peste 8000 m , moartea prin anoxie survine rapid.

Scanned with OKEN Scanner

III.2.2.2. Ozonul , O_3

Acțiunea radiațiilor ultraviolete asupra oxigenului molecular se soldează cu formarea ozonului în straturile atmosferice superioare (III.1.2) :

$$3\ O_2 + \text{energie} \leftrightharpoons 2\ O_3$$

Deşi reprezintă numai 10^{-6} % din volumul atmosferei , ozonul are o influență majoră asupra climei :

- împiedică ajungerea radiaților solare cu lungime de undă mică pe suprafața Pământului ;
- menține straturile superioare ale atmosferei la o temperatură relativ ridicată, prin căldura degajată la disocierea sa în oxigen.

➢ **PROPRIETĂȚI FIZICE**

- Ozonul este un gaz de culoare slab albăstruie.
- Are un miros caracteristic, perceptibil chiar şi la diluții foarte mari (o parte la un milion părți aer).
- Ozonul este toxic chiar şi la concentrații mici .
- Este mai greu decât aerul.
- Solubilitatea ozonului este foarte mică în apă , dar apreciabilă în lichide organice (în special neinflamabile – freoni)

➢ **PROPRIETĂȚI CHIMICE**

❖ Ozonul *este un agent oxidant mai puternic decât oxigenul.* El oxidează, la temperaturi scăzute numeroase substanțe cu care oxigenul biatomic nu reacționează. Exemple :

1.Reacția de oxidare , în soluție apoasă, a iodurii de potasiu (KI) la iod molecular, I_2 care serveşte la identificarea ozonului :

$$\mathbf{O_3 + 2\ KI + H_2O \rightarrow I_2 + 2\ KOH + O_2}$$

2. Reacția de oxidare a sulfurii de plumb (PbS) neagră la sulfat de plumb ($PbSO_4$) alb :

$$\mathbf{4\ O_3 + PbS \rightarrow 4\ O_2 + PbSO_4}$$

❖ Ozonul omoară microorganismele din aer şi apă, astfel încât O_3 este *un bun dezinfectant pentru apa de băut.*

Scanned with OKEN Scanner

III.2.2.3. Oxizii carbonului

III.2.2.3.1.Monoxidul de carbon (CO)

În compoziția naturală a aerului , concentrația tipică a monoxidului de carbon este cuprinsă între 0,04 – 0,08 ppm. Depășirea acestor valori de concentrații este datorată, în mare parte , emisiilor de monoxid de carbon din procesele de ardere a materiilor organice în cantități insuficiente de oxigen. El nu se întâlnește numai în efluenții gazoși ai focarelor de combustie ce utilizează cărbune sau petrol, ci și printre produșii generați la funcționarea autovehiculelor , arderea pădurilor (tabelul III.7.)

Tabelul III.7. Surse potențiale de monoxid de carbon

Sursa	Reacția chimică	Observații
Combustia carbonului din combustibili (ARDERE INCOMPLETĂ)	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	Cantitatea de oxigen sau deaer din amestecul de combustie este incompletă.
Reacția dintre dioxidul de carbon și materialele care conțin carbon	$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO$	Acest proces se desfășoară în instalații industriale (metalurgie)
Disocierea dioxidului de carbon la temperaturi ridicate	$CO_2 \rightleftharpoons CO + O$	
Oxidarea fotochimică a metanului în atmosferă		
SURSE NATURALE o procese biologice o erupții vulcanice ; o exploatări miniere		cea mai mare pondere

Molecula de monoxid de carbon (:C≡O:) prezintă numeroase similitudini cu cea de azot (:N≡N:).Ambele molecule au aceeași structură, posedă același număr de electroni (14) și prezintă proprietăți fizice (puncte de topire, puncte de fierbere, densități în stare gazoasă) și chimice (reactivitatea la temperaturi joase) practic identice. Masele moleculare ale celor două substanțe sunt identice (28). Se particularizează prin momentul dielectric foarte mic, aproape nul (0,1 D).

➢ **PROPRIETĂȚI FIZICE**

- Monoxidul de carbon este un gaz incolor și inodor.

Scanned with OKEN Scanner

- Este puțin mai ușor decât aerul.
- În apă, monoxidul de carbon este puțin solubil (2,3 % la 20^0 C).

➢ PROPRIETĂȚI CHIMICE

o Majoritatea proprietăților chimice ale monoxidului de carbon descriu comportarea sa în *reacții de oxidare*:

a) Monoxidul de carbon *arde* cu flacără albastră , dar nu întreține arderea.

$$2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$$

b) Ozonul și apa oxigenată *nu oxidează* monoxidul de carbon. Numai pentaoxidul de iod , I_2O_5, îl oxidează rapid, la temperatura obișnuită , conform reacției :

$$5\,CO + I_2O_5 \rightarrow 5\,CO_2 + I_2$$

Reacția este cantitativă și poate servi la dozarea CO, pe baza iodului rezultat.

c) Monoxidul de carbon reacționează cu numeroși oxizi metalici , pe care îi reduce până la metalele corespunzătoare. De exemplu reacția cu oxid mercuric, HgO, este frecvent folosită pentru dozarea monoxidului de carbon din atmosferă :

$$CO + HgO \rightarrow CO_2 + Hg$$

d) Clorura de paladiu, $PdCl_2$, este redusă , la temperatura camerei, de monoxidul de carbon , la paladiu (Pd) metalic:

$$CO + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + Pd + 2\,HCl$$

Reacția are aplicații în detecția prezenței urmelor de CO în aer.

o Cea mai importantă *reacție de reducere* corespunde transformării monoxidului de carbon în metan, CH_4 :

$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

Această reacție se poate desfășura în natură , sub influența anumitor bacterii și este responsabilă pentru prezența unei părți din metanul atmosferic.

➢ PROPRIETĂȚI BIOCHIMICE

Hemoglobina (Hb) din sânge are afinitate mare atât pentru moleculele de oxigen , cu care formează *oxihemoglobina (HbO_2)* :

Scanned with OKEN Scanner

$$Hb + O_2 \leftrightharpoons HbO_2 \qquad \text{III.3.}$$

cât şi pentru monoxidul de carbon, în a cărui prezenţă generează **carboxihemoglobina (HbCO)** :

$$\mathbf{Hb + CO \leftrightharpoons HbCO} \qquad \text{III.4.}$$

Carboxihemoglobina este analogă cu oxihemoglobina , de care se deosebeşte printr-o stabilitate mult mai ridicată. Deoarece constanta de echilibru a reacţiei (III.4.) este de circa 300 ori mai mare decât cea a reacţiei (III.3.) , monoxidul de carbon poate reacţiona şi cu oxihemoglobina :

$$HbO_2 + CO \leftrightharpoons \mathbf{HbCO} + O_2 \qquad \text{III.5.}$$

De aceea , în atmosfere cu concentraţii ridicate în CO funcţia normală a hemoglobinei de transportoare de oxigen de la plămâni către capilarele din ţesuturi este inhibată.

➢ **EFECTE FIZIOPATOLOGICE**

Datorită proprietăţilor sale biochimice, monoxidul de carbon este o „otravă" puternică. Acţiunea sa fiziologică este :

- periculoasă , după un timp mai îndelungat, la concentraţii atmosferice mai mari de 0,1%;
- mortală , în câteva minute , pentru o concentraţie a CO în aer de 1%.

III.2.2.3.2. Dioxidul de carbon(CO_2)

Concentraţia atmosferică a dioxidului de carbon variază în intervalul de 0,03 – 0,04 %. Se estimează că dioxidul de carbon atmosferic înglobează circa 765 x 10^9 tone de carbon.

Sursele generatoare de dioxid de carbon în atmosferă (transformările biochimice din sol , activitatea vulcanică, respiraţia umană şi animală , procesele de combustie a substanţelor organice, în prezenţa unor cantităţi suficiente de oxigen sau de aer) sunt în echilibru dinamic cu procesele consumatoare a dioxidului de carbon atmosferic (asimilaţia clorofiliană, formarea continuă de carbonat de calciu în apele mărilor şi oceanelor ,etc.).

Scanned with OKEN Scanner

➢ PROPRIETĂȚI FIZICE

- Dioxidul de carbon este un gaz incolor cu miros și gust slab acid , înțepător.
- Este mai greu decât aerul .
- Solubilitatea CO_2 în apă este destul de redusă și dependentă de temperatură și presiune. La presiunea atmosferică , un litru de apă dizolvă 1,7 l CO_2 la 0^0C și 1,0 l CO_2 la 15^0C.

➢ PROPRIETĂȚI CHIMICE

- Dioxidul de carbon **nu arde** și **nu întreține arderea.**
- La dizolvare, o mică parte din dioxidul de carbon are tendința de a reacționa cu apa, formând acidul carbonic, H_2CO_3 :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Acidul carbonic este extrem de instabil , astfel încât nu poate fi izolat din soluție. Expusă la aer sau prin barbotare de aer, soluția elimină tot dioxidul de carbon dizolvat.

- Dioxidul de carbon reacționează cu bazele. La barbotarea sa printr-o soluție de hidroxid de bariu, $Ba(OH)_2$, precipită carbonatul de bariu, $BaCO_3$, alb , insolubil :

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

Această reacție se aplică în scopul identificării și dozării dioxidului de carbon .

➢ PROPRIETĂȚI BIOCHIMICE

Dioxidul de carbon din atmosferă reprezintă un uriaș rezervor de carbon, din care plantele verzi își construiesc substanțele lor. Astfel, prin *fotosinteză,* mediată de clorofilă , plantele verzi captează energia solară pe care o utilizează pentru promovarea unei serii de reacții chimice generatoare de carbohidrați din dioxidul de carbon atmosferic anterior absorbit.

Reacția globală a fotosintezei poate fi reprezentată schematic astfel :

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g)$$

Glucoza sintetizată în acest proces poate fi convertită în carbohidrați cu structură mai complexă cum ar fi celuloza și amidonul. Carbohidrații reprezintă

Scanned with OKEN Scanner

60 – 90 % din întreg materialul vegetal solid şi o sursă de hrană (energie) pentru animale.

Mecanismul întregului proces de fotosinteză este deosebit de complicat şi comportă două tipuri fundamentale de reacţii chimice :

- reacţii „luminoase", în a căror desfăşurare lumina solară este utilizată în disocierea apei în oxigen , ioni de hidrogen şi electroni :

$$12\ H_2O \xrightarrow{h\nu} 6\ O_2 + 24H^+ + 24\ e^-$$

- reacţii „neluminoase", care folosesc fotonii şi electronii în scopul convertirii dioxidului de carbon în carbohidraţi :

$$6\ CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ H_2O$$

În fapt, fotosinteza este procesul opus respiraţiei. Fotosinteza este o verigă cheie din *ciclul carbonului în natură* (figura III.4.), care se întrepătrunde cu circulaţia atmosferică a oxigenului. Viaţa pe Pământ depinde de abilitatea celor două cicluri de a se contrabalansa unul pe celălalt.

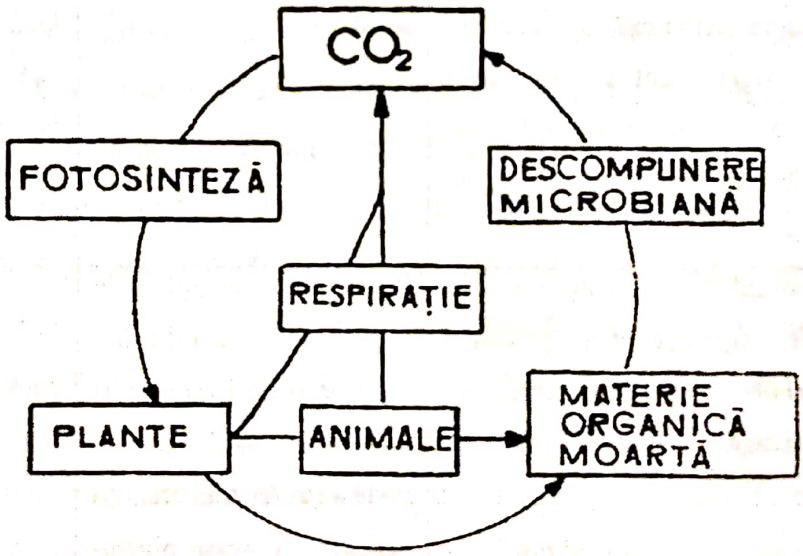


Figura III.4. Reprezentarea schematică a ciclului carbonului

În epocile geologice trecute, când viaţa vegetală a fost , probabil, mult mai intensă decât în prezent , o proporţie semnificativă din carbonul atmosferic a fost fixată în scoarţa Pământului, sub forma zăcămintelor fosile de combustibili (tabelul III.8.). Prin extragerea combustibililor fosili din pământ şi arderea lor de către om, exemplificată prin reacţiile :

Scanned with OKEN Scanner

$CH_4\,(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O\,(g)$

metan

$2\,C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \rightarrow 8\,CO_2(g) + 10H_2O\,(g)$

butan

se restituie atmosferei o parte din dioxidul de carbon pierdut odinioară.

Pe de altă parte, interacțiunile continue dintre ionii de calciu conținuți în apele mărilor și oceanelor și dioxidul de carbon atmosferic, soldate cu formarea carbonatului de calciu , reprezintă o pierdere definitivă de carbon disponibil pentru viață.

Tabelul III.8. Prezentarea combustibililor fosili

Clasa	Definire	Modul de formare	Reprezentanți
Cărbunii	Sunt roci organogene causto-biolitice În compoziția lor chimică intră: *masa organică (combustibilă)*–substanțe cu structură complexă formate din carbon, oxigen, azot și sulf; masa anorganică– substanțe minerale care prin calcinare se transformă în cenușă; apă .	Prin acumularea resturilor vegetale și îmbogățirea lentă în carbon a acestora	-Cărbunii de pământ propriu-ziși –*antracitul și huila* ; - cărbunii bruni – *lignitul* ; - turba
Bitumurile	Sunt amestecuri complexe de materiale organice (în principal *hidrocarburi*) solide sau lichide, de culoare neagră , îmbibate în diferite roci.	Provin din viețuitoarele marine microscopice depuse pe fundul unor mări interioare sau lagune, unde au suferit, în condiții anaerobe, procese biochimice și chimice reductive.	*Petrolul*
Gazele naturale	Sunt conținute, la presiuni mari în unele straturi ale scoarței terestre. Componentul principal este *metanul*, a cărui pondere, variază ,în funcție de sursă , între 50 – 90 %	Procesul de formare a gazelor naturale este similar cu cel al petrolului	*Metanul* Etan, propan și butan.

Scanned with OKEN Scanner

➢ EFECTE FIZIOPATOLOGICE

Dioxidul de carbon nu este toxic. Totuşi, concentraţiile mari ale CO_2 în aerul inspirat sunt asociate cu unele efecte toxice datorate inhibării procesului normal de eliminare a dioxidului de carbon provenit din activităţi metabolice. Prin pereţii permeabili ai capilarelor pulmonare se stabileşte un echilibru între dioxidul de carbon dizolvat în sânge şi aerul din plămâni. Poziţia acestui echilibru este cu atât mai mult deplasată spre desorbţia CO_2, cu cât presiunea sa parţială în aerul din plămâni este mai mică .

Între concentraţia volumetrică a CO_2 în aerul inspirat şi manifestarea efectelor toxice există următoarea dependenţă :

- la 3 – 4 % apar primele tulburări : accelerarea respiraţiei , dureri de cap etc. ;
- la 8 % posibilităţile de supravieţuire sunt foarte limitate în timp ;
- la 20 % , moartea survine fulgerător.

➢ Influenţa CO_2 asupra bilanţului termic al Pământului – EFECTUL DE SERĂ

Dioxidul de carbon , alături de vaporii de apă , metanul şi protoxidul de azot din atmosferă , face parte din aşa – numitele *gaze de seră* , care manifestă un efect considerabil asupra echilibrului termic al Pământului. Gazele de seră permit radiaţiilor infraroşii, vizibile şi ultraviolete (numai unele) din lumina solară să treacă prin troposferă către suprafaţa Pământului. Cea mai mare parte din energia acestor radiaţii este absorbită de scoarţa terestră. Radiaţiile absorbite sunt apoi re – emise cu lungimi de undă mai mari (energie mai mică) în troposferă. O fracţiune din energia re – emisă este radiată în spaţiu , iar o alta este absorbită de gazele de seră , care îşi aduc astfel contribuţia la încălzirea aerului. Această captare a energiei termice în troposferă se numeşte *efect de seră* , în absenţa căruia suprafaţa Pământului ar fi prea rece pentru a întreţine viaţa.

Aşa – numita încălzire globală este determinată de ***efectul amplificat de seră.*** Acesta constă în extra – absorbţia căldurii re – emise , datorită emisiilor antropogene de gaze de seră , între care locul principal revine dioxidului de carbon. Din această cauză se produce o creştere a temperaturii , cu o medie anuală aproximată la 2 – 3^{0}C. Efectul amplificat de seră limitează circulaţia aerului şi inhibă desfăşurarea normală a proceselor de răcire.

Scanned with OKEN Scanner

În timpurile preindustriale , concentrația atmosferică a dioxidului de carbon a fost egală cu aproximativ 280 µl / dm^3(ppm), valoare care a rămas constantă de-a lungul mai multor milenii. Creşterea populației şi superindustrializarea din timpurile actuale au determinat acumularea treptată de noi cantități de dioxid de carbon , a cărui concentrație atmosferică a ajuns în anul 2000 la 370 ppm. Se estimează că în ultimul deceniu al secolului XX , concentrația CO_2 în aerul atmosferic a crescut , în medie cu 1,5ppm/an, în principal, datorită sporirii numărului de procese de ardere a combustibililor fosili şi defrişărilor masive. Calcule orientative arată că atmosfera terestră conține , în prezent , o cantitate de carbon , cu peste 200 x 10^6 tone mai mare decât în urmă cu două secole. Dacă se menține acelaşi ritm intensiv de exploatare a rezervelor mondiale de combustibili fosili , concentrația atmosferică a CO_2 va atinge , în următorii 400 – 800 ani , valoarea de 1100 – 1200 ppm, adică va fi de circa 3 ori mai mare decât cea actuală. Diferite modele computaționale ,apreciază ,cu un grad avansat de incertitudine că, în aceste condiții , temperatura ar putea creşte cu 3 – 10 ^{0}C.

Concluzia unanimă a tuturor studiilor şi observațiilor efectuate prognozează o creştere temperaturii până la valori pe care omenirea nu le-a mai cunoscut în existența sa milenară.

III.2. 2. 4 . Oxizi azotului

Oxizii azotului , potențial existenți în atmosferă , sunt definiți în tabelul III.9.

Tabelul III.9. Principalii oxizi de azot din aerul atmosferic

Denumirea oxidului	Masa moleculară	Formula chimică	Observații
Protoxidul de azot	44	N_2O	În compoziția naturală a aerului , concentrația sa tipică este de 0,3 ppm
Monoxidul de azot	30	NO	Are implicații majore în chimia atmosferei. În aerul nepoluat este prezent în urme (1 ppb)
Dioxidul de azot (hipoazotida)	46	NO_2	Alături de NO, joacă un rol important în transformările chimice din atmosferă . Ansamblul acestor oxizi este desemnat prin formula NO_x

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel III.9.)			
Trioxidul de azot	76	N_2O_3	Mai este cunoscut şi sub denumirea de anhidridă azotoasă.
Tetraoxidul de azot	92	N_2O_4	Este forma dimeră a dioxidului de azot
Pentaoxidul de azot	108	N_2O_5	O altă denumire este cea de anhidridă azotică.

Oxizii NO_3 şi N_2O_6, a căror prezență a fost evidențiată în atmosferă , nu sunt încă bine definiți .

III.2.2.4.1. Monoxidul de azot

Cele mai mari cantități de monoxid de azot atmosferic provin din procese bacteriene. Alte surse responsabile de existența NO în atmosferă sunt cuptoarele de ardere a combustibililor fosili din centralele termice şi cilindrii motoarelor cu ardere internă ale autovehiculelor , în care , la temperaturi ridicate , se produce reacția :

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$$

➢ **PROPRIETĂȚI FIZICE**

- La temperatura ambiantă, monoxidul de azot este un gaz incolor.
- În stare gazoasă, moleculele de NO sunt monomere şi conțin electroni impari .
- Ca şi O_2, moleculele de NO în stare gazoasă sunt paramagnetice.
- Punctul de fierbere este egal cu -151^0C, valoare care indică faptul că NO este greu condensabil .
- Într-un litru de apă , la $0\ ^0C$, se dizolvă 0,7 l NO , iar soluția rezultată are caracter neutru.

➢ **PROPRIETĂȚI CHIMICE**

Monoxidului de azot îi sunt caracteristice *proprietățile reducătoare*. El poate fi oxidat la NO_2, de numeroşi oxidanți, dintre care reprezentativi sunt:

1. Oxigenul , care la contactul monoxidul de azot declanşează imediat reacția :

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Datorită desfăşurării acestei reacţii , NO din gazele de eşapament ale motoarelor cu ardere internă este întotdeauna însoţit de cantităţi variabile de NO_2 .

2. Cromatul de potasiu, K_2CrO_4 , a cărui soluţie sulfurică generează o reacţie , care, în anumite condiţii , poate sta la baza unei metode de dozare a NO atmosferic :

$$2\ K_2CrO_4 + 3\ NO + 2\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ K_2SO_4 + 3\ NO_2 + Cr_2O_3 + 2\ H_2O$$

➢ **EFECTE FIZIOLOGICE**

Efectele toxice ale monoxidului de azot , îndeosebi la nivelul concentraţiilor sale atmosferice , sunt puţin studiate.

III.2.2.4.2.Dioxidul de azot (hipoazotida)

Însoţit întotdeauna de NO , dioxidul de azot provine în aerul atmosferic din :

- procesele de ardere la temperaturi înalte ;
- diferite procese industriale.

➢ **PROPRIETĂŢI FIZICE**

- Dioxidul de azot este un gaz cu miros specific.
- Paramagnetismul caracteristic moleculei de dioxid de azot este asociat cu numărul impar de electroni existenţi .
- Intensitatea culorii brune a NO_2 variază cu temperatura , după cum urmează :
  - la 20^0 C este foarte redusă;
  - la 150^0 C este deosebit de puternică ;
  - la -10^0 C , se depun cristale incolore.

➢ **PROPRIETĂŢI CHIMICE**

1. Datorită *tendinţei pronunţate de asociere* a moleculelor sale , hipoazotida este în echilibru cu dimerul corespunzător , tetraoxidul de azot , N_2O_4 , incolor şi diamagnetic :

$$2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

2. Dioxidul de azot reacţionează imediat cu *apa*, dând acid azotic ,HNO_3 şi acid azotos, HNO_2 :

Scanned with OKEN Scanner

$$2\ NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

Hipoazotida oxidează acidul azotos astfel format la acid azotic:

$$HNO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$$

Deoarece monoxidul de azot este oxidat în atmosferă la NO_2 , în final , întreaga cantitate de hipoazotidă este convertită în acid azotic. Acidul azotic, fiind mai greu condensabil decât acidul sulfuric, poate persista un timp îndelungat în aerul atmosferic. Vaporii de HNO_3 pot fi absorbiți de către picăturile de apă sau aerosolii din atmosferă.

3. Acțiunea *ionilor iodură* (I^-) ,în mediu acid, cu formarea de iod (I_2) stă la baza unei metode cantitative de determinare a NO_2 :

$$NO_2 + 2\ I^- + 2\ H^+ \rightarrow NO + I_2 + H_2O$$

➢ **EFECTE FIZIOPATOLOGICE**

Dioxidul de azot este un gaz iritant cu acțiune toxică asupra căilor respiratorii profunde şi a alveolei pulmonare , datorită solubilității sale relativ reduse.

În concentrații ridicate , produce leziuni necrotice asupra vegetației.

III.2.2.5. Dioxidul de sulf (SO_2)

Este unul dintre cele mai nocive gaze, a cărui prezență în atmosferă în cantități reduse şi variabile este datorată :

- proceselor de ardere a combustibililor fosili ;
- erupțiilor vulcanice.

În aerul nepoluat, SO_2 face parte din categoria componenților în urme (1 ppb).

➢ **PROPRIETĂȚI FIZICE**

- Dioxidul de sulf este un gaz incolor ale cărui molecule sunt polare.
- Are masa moleculară 64 .
- SO_2 are un miros înecăcios de pucioasă arsă .
- Este mai greu decât aerul .
- Dioxidul de sulf nu arde şi nu întreține arderea.
- Solubilitatea sa în apă este relativ ridicată : din masa unei soluții apoase , la presiune atmosferică , 15 % şi respectiv 10% corespund SO_2 ,la temperaturile de 10 ^{0}C şi 20 ^{0}C. Alături de dioxid de sulf liber, soluția sa apoasă conține şi

Scanned with OKEN Scanner

acid sulfuros.

➢ **PROPRIETĂȚI CHIMICE**

1. Dioxidul de sulf este **agent puternic reducător.** La tratarea unei soluții apoase de SO_2 cu diverşi agenți oxidanți (iod, brom, apa oxigenată etc.) , se formează acid sulfuric :

a) $SO_2 + \underset{\text{iod}}{I_2} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{acid}\\\text{sulfuric}}}{H_2SO_4} + 2\,HI$

b) $SO_2 + \underset{\text{brom}}{Br_2} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{acid}\\\text{sulfuric}}}{H_2SO_4} + 2\,HBr$

Pe baza consumului de iod sau de brom, din reacțiile a) respectiv b) se poate doza dioxidul de sulf.

Proprietățile reducătoare joacă un rol determinant în *transformările chimice ale dioxidului de sulf în atmosferă.* Astfel , ***trioxidul de sulf*** , SO_3, se formează prin oxidarea dioxidului de sulf cu oxigen atmosferic. Reacția se desfăşoară sub influența umidității atmosferice , a iradierii solare sau pe suprafața particulelor de oxizi metalici , cu rol catalitic :

$$2\,SO_2 + O_2 \leftrightharpoons 2SO_3$$

Datorită combinării sale energice cu vaporii de apă (tabelul III.10.), probabilitatea existenței trioxidului de sulf liber în atmosferă este extrem de redusă ; cea mai probabilă formă este cea de H_2SO_4 atmosferic.

Tabelul III.10. Proprietățile fizice şi chimice ale SO_3 – produsul de oxidare a dioxidului de sulf

PROPRIETĂȚI FIZICE	PROPRIETĂȚI CHIMICE
o Vaporii de trioxid de sulf conțin molecule SO_3 monomere, plane şi simetrice , având momentul electric egal cu zero. o Masa moleculară este egală cu 80. o Prin răcire puternică, vaporii de SO_3 se solidifică, cu formarea unei mase albe şi cristaline care fumegă în aer.	SO_3 se remarcă printr-o **reactivitate deosebită.** **1.** Reacția cu apa este violentă şi se soldează cu formarea acidului sulfuric: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ **2.**Trioxidul de sulf carbonizează numeroase substanțe organice (zahăr, celuloză). **3.** SO_3 formează combinații coordinative (aducți) cu eteri sau cu amine terțiare. **Observație** Inspirați, vaporii de trioxid de sulf sunt sufocanți. La contactul cu pielea , SO_3 produce arsuri.

Scanned with OKEN Scanner

Reacția SO_3 cu vaporii de apă din atmosferă joacă un rol important în *formarea ceții acide și a ploilor acide.*

2. Dioxidul de sulf poate funcționa și ca *agent oxidant.* Astfel ,în prezența hidrogenului , H_2 , dioxidul de sulf , care străbate o rețea de platină încălzită la 700 – 900 ^{0}C, *se reduce la hidrogen sulfurat* , H_2S *:*

$$SO_2 + 3\,H_2 \rightarrow H_2S + 2\,H_2O$$

Hidrogenul sulfurat (tabelul III.11.) este o substanță toxică. Acțiunea sa asfixiantă este asemănătoare cu cea a monoxidului de carbon.

Tabelul III.11. Caracterizarea fizico – chimică a hidrogenului sulfurat

PROPRIETĂȚI FIZICE	PROPRIETĂȚI CHIMICE
▪ Este un gaz incolor și urât mirositor. Mirosul său specific de ouă clocite se percepe chiar la concentrații foarte mici. ▪ Densitatea gazului, în condiții normale este 1,54g/l. ▪ Punctul de topire este egal cu −83 ^{0}C. ▪ Se dizolvă relativ ușor în apă. Soluția apoasă saturată conține, la 20 ^{0}C, 3,85 g H_2S / l sau 2,67 l H_2S.	▪ Este un *acid slab* ; se mai numește și acid sulfhidric. Reacția cu apa este: $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$ Echilibrul este puternic deplasat spre stânga, astfel încât, în prezența unor baze tari (NaOH, KOH) se formează ioni sulfură , S^{2-}: $HS^- + OH^- \rightleftharpoons S^{2-} + H_2O$ ▪ Arde în aer cu flacără albastră . $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$ (ardere completă) ▪ Are capacitate *reducătoare*, astfel încât poate fi oxidat de halogeni. Reacția cu iodul , în soluție apoasă : $H_2S + I_2 \rightarrow 2\,HI + S$ stă la baza dozării H_2S din gaze. ▪ Reacția cu argintul, Ag, soldată cu formarea sulfurii de argint , Ag_2S $H_2S + 2\,Ag \rightarrow Ag_2S + H_2$ de culoare neagră, se utilizează pentru detectarea urmelor de hidrogen sulfurat.

Scanned with OKEN Scanner

3. *Reacția de complexare* cu tetracloromercuriatul de sodiu, $Na_2[HgCl_4]$, este utilizată pentru captarea dioxidului de sulf atmosferic în scopul determinării sale cantitative ulterioare :

$$SO_3^{2-} + [HgCl_4]^{2-} \rightarrow [HgCl_2SO_3]^{2-} + 2\,Cl^-$$

➢ **EFECTE FIZIOPATOLOGICE**

Dioxidul de sulf are o acțiune *puternic iritantă* asupra sistemului olfactiv și căilor respiratorii superioare .

Pe baza unei dependențe liniare de tipul *y* (procentul de îmbolnăviri de bronșită cronică) = *14,5* · *x* (mg SO_2 / m^3 de aer) − *1,3* s-a pronosticat :

- la o concentrație a SO_2 în aer de 0,5 mg / m^3 se poate îmbolnăvi de bronșită 6% din populație ;
- numărul cazurilor de îmbolnăviri de bronșită ar reprezenta 13,2 % din populație, pentru un nivel al concentrației dioxidului de sulf în atmosferă de 1 mg / m^3 ;
- pentru o concentrație de 6,8 mg SO_2 / m^3 aer , toată populația din zona respectivă s-ar putea îmbolnăvi de bronșită cronică.

Dioxidul de sulf din atmosferă poate avea acțiune nocivă , mai mult sau mai puțin pronunțată (de la necroza celulelor până la distrugerea țesuturilor), și asupra plantelor.

III.2.3. ARGONUL

Argonul, **Ar**, este un element chimic din grupa gazelor rare (nobile). Are numărul atomic egal cu 18 ; structura stratului electronic exterior este $3s^23p^6$; masa atomică - 39,948.

În comparație cu celelalte gaze nobile , heliul (He) , neonul (Ne), kriptonul (Kr), xenonul (Xe) și radonul (Ra), argonul se găsește ăn atmosferă în concentrație realtiv ridicată (0,93 %). În aerul atmosferic predomină izotopul ^{40}Ar, care se consideră că a rezultat prin dezintegrarea ^{40}K în interiorul masei Pământului și ulterior a fost degajat în atmosferă.

Scanned with OKEN Scanner

➢ **PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE**

- Argonul este un gaz incolor , fără miros.
- Deoarece atomii de argon nu se atrag între ei decât prin forțe slabe , punctele de fierbere și de topire ale argonului au valori scăzute.
- Datorită ocupării complete cu electroni a stratului de valență , *argonul este inert din punct de vedere chimic.* Din această cauză , argonul nu este implicat în procesele chimice atmosferice.

III.3 POLUAREA ATMOSFEREI

III.3.1. DEFINIREA ȘI PARTICULARITĂȚILE POLUĂRII AERULUI

În cadrul poluării generale a mediului ambiant, poluarea aerului are o semnificație deosebită, a cărei ilustrare presupune luarea în considerație a două aspecte:
- unul legat direct de compoziția atmosferei ;
- celălalt corelat cu rolul de vector al agenților poluanți , pe care-l poate îndeplini atmosfera .

Se poate vorbi de *poluarea aerului* în cazurile în care prezența unei substanțe străine de compoziția lui normală sau variația , în proporții importante, a concentrației componenților săi naturali, îl fac impropriu pentru întreținerea vieții. Pentru exemplificare, în tabelul III.12. se prezintă o serie reprezentativă de date care pot servi ca referință pentru definirea unei stări de poluare a aerului atmosferic.

Tabelul III.12. Date reprezentative pentru evaluarea gradului real de poluare a aerului

Gazul	Concentrația medie la sol , (ppm)	Cantitatea totală exprimată în coloană de gaz , în condiții normale	Distribuția verticală	Timp de staționare
Monoxid de carbon (CO)	0,1	0,15	uniformă	70 – 1000 zile
Dioxid de azot (NO_2)	0,002			circa 5 zile
Amoniac (NH_3)	0,01	sub 0,013		circa 5 zile
Dioxid de sulf (SO_2)	0,01		Concentrat în primul km. În stratosferă 0,001	circa 3 zile
Oxizi de azot (NO_x)	0,4	0,5	constantă	circa 4 ani
Hidrocarburi	1,4	1,2	constantă până la 20km. La 50 km, 0,2	circa 100 ani
Hidrogen sulfurat (H_2S)	0,002			circa 2 zile

Scanned with OKEN Scanner

Substanțele chimice gazoase, solide sau lichide care pot deteriora starea atmosferei sunt emise din diferite surse sau se formează în aer. Pe ansamblul globului, cantitățile de poluanți emise în aer ating valori uriașe. Astfel , se estimează că, anual, în aer se elimină sute de milioane de tone de plumb, peste $3 \cdot 10^6$ tone de hidrogen sulfurat, $2 \cdot 10^8$ tone de dioxid de sulf, $2 - 3 \cdot 10^8$ tone de monoxid de carbon , $2 \cdot 10^{10}$ tone de dioxid de carbon, $5{,}3 \cdot 10^7$ tone de oxizi de azot.

Numărul mare de substanțe poluante și prezența simultană a multora dintre acestea conferă poluării atmosferei *complexitatea deosebită.*

În contextul poluării, anumite particularități ale diferitelor straturi atmosferice, se pot constitui în caracteristici agravante. Astfel, în comparație cu troposfera, gravitatea poluării în stratosferă poate fi mai accentuată datorită :

- circulațiilor proprii ale aerului din stratosferă, care determină un timp superior de persistență a agenților poluanți ;
- densității mult mai mici a aerului în stratosferă decât la nivelul mării - la contaminare volumetrică egală, impurificarea pe unitatea de masă este mult mai mare în stratosferă decât în troposferă ;
- corelației dintre timpul de persistență a agenților poluanți și manifestarea acțiunii lor nocive ; intervalul mărit de timp în care poluanții pot persista în stratosferă, favorizează interacțiunile chimice susceptibile de a le intensifica agresivitatea .

În funcție de natura agenților poluanți și de sursele din care provin aceștia, *efectele negative* caracteristice poluării aerului afectează *direct sau indirect* starea de sănătate a omului și a mediului său de viață.

Efectele directe se manifestă asupra omului prin perturbarea funcțiilor normale ale organismului său, ca rezultat al expunerii la poluanții atmosferici. Pot fi acute (imediate) și persistente (de lungă durată) și îmbracă diverse forme de la o simplă stare de disconfort, până la o acțiune toxică manifestă.

Efectele indirecte sunt reprezentate prin dezechilibrele ecologice și pagubele economice antrenate de poluarea aerului. Se manifestă asupra:

- florei și faunei , prin subdezvoltare, leziuni , îmbolnăviri , dispariția speciei ;

Scanned with OKEN Scanner

- radiației solare, a cărei reducere determină scăderea luminozității și a vizibilității, favorizarea apariției ceții și a inversiilor termice;
- stratului protector de ozon ,a cărui subțiere antrenează creșterea globală a fluxului de radiații UV solare și deplasarea spectrului lor spre lungimi de undă mai mici și cu acțiune cancerigenă mai pronunțată.

Cele mai drastice acțiuni asupra stratului de ozon le manifestă oxizii de azot rezultați în motoarele avioanelor și vaporii de apă proveniți din arderea combustibililor. Astfel, s-a aproximat o reducere cu 18% și cu 1% a concentrației ozonului , cauzată de dublarea concentrației oxizilor de azot și , respectiv, a umidității stratosferei. Pe de altă parte , s-a estimat că reducerea cu 1% a concentrației ozonului determină o creștere cu circa 2% a transparenței aeriene pentru radiația ultravioletă cancerigenă.

- construcțiilor, prin distrugerea pereților clădirilor, degradarea monumentelor, picturilor și a obiectelor metalice (acoperișurile caselor, coșuri și garduri metalice, autovehicule).

Agenții poluanți emiși în atmosferă sunt supuși unor procese naturale de diluare, transformări chimice și depuneri., care își pot aduce contribuția la diminuarea totală sau parțială a concentrațiilor lor. Aceste procese naturale guvernează mecanismele de *autopurificare specifice atmosferei*, a căror eficiență este proporțională cu intensitatea poluării.

Poluarea aerului este condiționată de o multitudine de *factori meteorologici, geografici și urbanistici.* Din această cauză , în aerul poluat există oscilații permanente ale concentrațiilor poluanților, în funcție de toți acești factori.

Cea mai pronunțată variabilitate a concentrației poluanților în aer este datorată **factorilor meteorologici**, ale căror influențe pozitive și negative asupra poluării aerului pot fi sistematizate astfel:

Scanned with OKEN Scanner

	EFECTE POZITIVE	EFECTE NEGATIVE
CURENŢII DE AER • orizontali (vânturile) • verticali ascendenţi	- procese de dispersie a poluanţilor , a căror eficienţă este proporţională cu viteza de deplasare - favorizează difuzia şi, prin aceasta , diluarea agenţilor poluanţi	-răspândirea agenţilor poluanţi până la distanţe mari de locul emisiei - la apariţia unui strat de aer cald (de inversie termică), difuzia în altitudine este împiedicată, poluanţii concentrându-se în apropierea solului
TEMPERATURA AERULUI	-contribuie la formarea curenţilor de aer	-aerul cald accelerează reacţiile chimice din care pot rezulta substanţe cu agresivitate mai mare asupra omului şi mediului
UMIDITATEA AERULUI		- împiedică difuzia (diluarea) poluanţilor în aer; -suspensiile pot constitui nuclee de condensare care favorizează formarea ceţii

Acţiunea factorilor meteorologici se întrepătrunde cu cea a **factorilor geografici .** Dintre aceştia , reprezentativi prin efectele lor asupra poluării sunt :

	CARACTERISTICI	SEMNIFICAŢIE
RELIEFUL - plat -văi, depresiuni	- prezenţa cvasi - permanentă a curenţilor de aer - ventilaţie redusă ; - frecvenţă ridicată a inversiilor termice	-facilitează dispersia poluanţilor -constituie zone cu expunere mult mai pronunţată la poluare
SUPRAFEŢELE DE APĂ (lacuri , mări , oceane)	- fixează suspensiile şi gazele ; - generatoare de curenţi de aer (brize)	- contribuie la reducerea gradului de poluare
VEGETAŢIA	- capacitate mare de fixare a CO_2 în procesul fotosintezei ; - potenţial ridicat în filtrarea pulberilor ; - suprafeţele frunzelor şi părţile lemnoase au capacitatea de a fixa elementele în suspensie	- Un hectar de pădure de fag poate reţine 68 tone de pulberi ; - Un hectar de pădure poate fixa circa 300 kg SO_2 / an

În funcţie de modul de realizare a ventilaţiei aerului, **factorii urbanistici** pot favoriza sau împiedica menţinerea şi acumularea poluanţilor în atmosferă. Astfel :

Scanned with OKEN Scanner

➢ un *efect negativ* asupra procesului de autopurificare îl au *străzile înguste , aglomerarea construcţiilor înalte , absenţa spaţiilor verzi ;*

➢ prin *amplasarea corectă a zonelor puternic industrializate , poziţionarea gărilor, aeroporturilor, depourilor în zone cu populaţie redusă, orientarea străzilor în funcţie de direcţi predominantă a vânturilor se stimulează* mecanismele de autopurificare atmosferică

III.3.2. POLUANŢI ATMOSFERICI

III.3.2.1. Definirea şi clasificarea poluanţilor atmosferici

În categoria *poluanţilor atmosferici* se poate include aproape orice substanţă naturală sau artificială capabilă de a fi aeropurtată şi care apărută în concentraţie suficientă poate produce un efect măsurabil asupra omului, animalelor, plantelor şi materialelor.

Rolul de poluant atmosferic poate fi îndeplinit atât de substanţele care nu sunt prezente în aerul pur, cât şi de substanţele care intră în compoziţia normală a aerului şi care, în funcţie de concentraţie şi / sau timp de acţiune, exercită un efect nociv asupra omului sau mediului.

După **modul de formare**, poluanţii aerului pot fi clasificaţi în **primari** şi **secundari. Poluanţii primari** sunt emişi direct din surse identificate sau identificabile (monoxidul de carbon emis din procesele de combustie care se desfăşoară în centrale electrice, industria metalurgică, motoare cu ardere internă). **Poluanţii secundari** se formează în atmosferă, prin reacţii chimice la care participă şi constituenţii atmosferici sau alţi agenţi poluanţi prezenţi (ozonul generat prin reacţiile fotochimice din atmosferă). Este imposibil de făcut o delimitare netă între aceste 2 categorii, astfel încât unul şi acelaşi poluant poate fi considerat , în unele cazuri , primar (NO_2 emis direct în atmosferă prin gazele de eşapament) , iar în altele secundar (NO_2 format prin oxidarea NO în aer).

În funcţie de **forma lor de existenţă** în atmosferă, poluanţii pot fi grupaţi în:

➢ ***gaze şi vapori toxici ;***

➢ ***particule***

Scanned with OKEN Scanner

Gazele şi vaporii toxici din atmosferă se definesc prin :

- stabilitatea înaltă ;
- puterea ridicată de difuzie.

Aceste trăsături definitorii pentru poluanţii prezenţi în stare gazoasă în atmosferă sunt în strânsă corelaţie cu temperatura şi umiditatea aerului. Pe de o parte , creşterea temperaturii favorizează volatilizarea, iar scăderea ei creează condiţii favorabile pentru condensarea şi trecerea în starea de aerosoli .Pe de altă parte, şi mărirea umidităţii poate acţiona asupra stării de agregare , care se modifică prin dizolvarea poluanţilor gazoşi în vapori de apă condensaţi.

Natura chimică extrem de diversă diferenţiază gazele şi vaporii toxici din atmosferă astfel:

1) gaze anorganice care cuprind :
   a) derivaţi oxigenaţi ai sulfului (SO_2 , SO_3, H_2SO_4, sulfaţi etc.);
   b) derivaţi oxigenaţi ai azotului (NO, NO_2, HNO_2, HNO_3);
   c) CO şi CO_2 ;
   d) alţi poluanţi anorganici gazoşi : derivaţi ai plumbului, H_2S , NH_3, clor, cloruri, HF , fluoruri etc.
2) gaze organice, cum ar fi :
   a) hidrocarburi alifatice , hidrocarburi aromatice;
   b) aldehide şi cetone (formaldehidă, acroleină, acetonă);
   c) alţi poluanţi organici gazoşi : alcooli, hidrocarburi clorurate, mercaptani etc.

Poluanţii particulaţi se caracterizează prin dimensiuni cuprinse între 0,1 şi 100 μm şi diversitate .În această categorie se cuprind :

- suspensii şi aerosoli solizi
  a) elemente fără viaţă
     - netoxice (praf, cărbune, cenuşă, ciment);
     - toxice (metale, metaloizi, substanţe anorganice şi organice)
  b) elemente vii : bacterii, virusuri, spori
- aerosoli lichizi : acid sulfuric , acid azotic, etc.

Cele mai importante criterii de clasificare şi tipurile corespunzătoare de poluanţi particulaţi sunt sistematizate în tabelul III.13.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul III.13. Clasificarea poluanților atmosferici particulați

Criteriul de clasificare	Categoriile de poluanți particulați	Caracterizare	Reprezentanți
Mărimea particulelor	- particule fine	- sunt reprezentate de aerosolii cu dimensiuni mai mici de 2 μm ; - au capacitatea de a difuza și/sau absorbi lumina, contribuind astfel la reducerea vizibilității în atmosferă	- sulfații și nitrații de amoniu ; - materiale în a căror compoziție predomină carbonul reprezentat în proporție de 33,33% de carbon elementar și respectiv de 66,67 % de carbon organic (hidrocarburile cu masă moleculară mare care alcătuiesc fumul)
	- particule grosiere	- sunt definite prin diametre mai mari de 2 μm	- aerosolii marini ; - praful purtat de vânt
Comportarea în atmosferă	▪ particule sedimentabile	- putere redusă de difuzie ; -stabilitate mică în atmosferă ; - tendință de sedimentare în atmosferă imobilă , sub influența gravitației, cu viteză uniform accelerată	- particule ale căror dimensiuni sunt mai mari de 10μm
	▪ particule în suspensie	- putere apreciabilă de difuziune; -stabilitate mare în atmosferă ; - ajung la sol numai cu ajutorul precipitațiilor	- particule ale căror dimensiuni sunt mai mici de 10 μm
Starea de agregare	o particule solide	sedimentabilitate(tendința de a recădea pe Pământ , la o distanță mai mare sau mai mică de locul de emisie)	- pulberi
	o particule lichide	- aerosolii lichizi – gaze sau vapori condensați în atmosferă sau dizolvați în aerosolii de apă atmosferică .	- ceața acidă care se formează în zonele intens poluate cu oxizi de sulf.

Din punct de vedere igienico – sanitar se impun următoarele precizări :

- particulele ale căror dimensiuni depășesc valoarea de 10 μm se pot reține în căile respiratorii superioare , fiind rapid eliminate ,în cursul respirației, din plămâni ;

Scanned with OKEN Scanner

- particulele în suspensie cu dimensiuni cuprinse între 2-3 μm constituie „aerosolii respirabili", potențial foarte nocivi.

Factorii determinanți asupra nocivității poluanților atmosferici sunt corelați cu natura lor chimică, dimensiunile și cantitatea. Pe baza **efectului lor asupra sănătății,** poluanții aerului se subdivid în categoriile prezentate în tabelul III.14.

Tabelul III.14. Clasificarea poluanților atmosferici în funcție de acțiunea lor asupra organismului

Grupa de poluanți atmosferici	**Acțiunea lor asupra organismului**	**Exemple reprezentative**
POLUANȚI IRITANȚI	efecte iritative asupra aparatului respirator și mucoasei oculare	- pulberile netoxice ; - dioxidul de sulf, dioxidul de azot, ozonul, clorul, amoniacul
POLUANȚI FIBROZANȚI	produc modificări fibroase la nivelul aparatului respirator	- bioxidul de siliciu, oxizii de fier; - compușii de cobalt și bariu
POLUANȚI TOXICI ASFIXIANȚI	împiedică alimentarea cu oxigen a țesuturilor organismului	- monoxidul de carbon ; - hidrogenul sulfurat
POLUANȚI SISTEMICI	după pătrunderea în circulația generală, determină leziuni specifice la nivelul anumitor organe sau sisteme	-plumbul, cadmiul, manganul, mercurul, vanadiul, fosforul ; fluorul ; -pesticidele organo-clorurate și organo – fosforice
POLUANȚI ALERGENICI	produc alergii respiratorii sau cutanate	- polen ; fungii, insecte ; -alergeni din industria chimică (de mase plastice, de insecticide, de medicamente)
POLUANȚI CANCERIGENI	factori etiologici ai cancerului	-hidrocarburi aromatice policiclice: **benzopiren,** benzoantracen, benzofluorantren; - dibenzacridina , epoxizii ; - azbestul, arsenul , cromul, cobaltul, beriliul, nichelul, seleniu.

Ciclul de viață al poluanților atmosferici implică următoarele faze :

- emisia ;
- dispersia;
- transportul ;

Scanned with OKEN Scanner

- transformarea chimică ;
- depunerea (uscată–din aerul nesaturat cu vapori de apă sau umedă–prin precipitații) la suprafața Pământului .

III.3.2.2. Poluanți ai aerului formați prin procese fotochimice

Reacțiile chimice dintre anumite substanțe poluante , sub acțiunea luminii solare (procese fotochimice) sunt generatoare a unei serii de poluanți secundari , care datorită capacității lor de a oxida orice substanță asupra căreia oxigenul gazos nu are eficiență deosebită ,au fost denumiți și „ oxidanți fotochimici". Unii dintre cei mai puternici poluanți de acest tip sunt implicați în formarea „smogului fotochimic" și în subțierea stratului de ozon.

Mecanismele responsabile de poluarea și autopurificarea **TROPOSFEREI** sunt guvernate de prezența *radicalilor liberi hidroxil, OH·*, în concentrație foarte mică , dar extrem de reactivi.

Principalele procese fotochimice prin care se formează radicali OH· în troposferă sunt :

- reacția atomilor O· rezultați prin fotoliza ozonului cu apa :

$$O_3 + h\upsilon\ (\lambda < 320\ nm) \rightarrow O\cdot + O_2$$

$$O\cdot + H_2O \rightarrow 2\ OH\cdot$$

- fotoliza compușilor carbonilici, mediată de monoxidul de azot :

$$HCHO + h\upsilon \rightarrow CHO\cdot + H\cdot$$

$$H\cdot + O_2 \rightarrow HO_2\cdot$$

și apoi

$$HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot$$

Reactivitatea deosebită a radicalilor OH· astfel formați stă la baza proceselor de eliminare ,din troposferă , a unora dintre cele mai oxidabile molecule poluante, cum ar fi ,de exemplu, monoxidul de carbon:

$$OH\cdot + CO \rightarrow CO_2 + H\cdot$$

metanul sau dioxidul de sulf.

Deși concentrația *ozonului* în troposferă este extrem de redusă, implicarea lui în ciclul fotolitic al dioxidului de azot are o importanță deosebită , în special în zonele

Scanned with OKEN Scanner

urbane. O_3 troposferic se formează prin reacţia atomilor de oxigen generaţi la acţiunea radiaţiilor solare asupra dioxidului de azot . Dioxidul de azot ia naştere prin oxidarea monoxidului de azot, emis în cantităţi mari din procesele de combustie , cu oxigen molecular :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O\cdot$$
$$O\cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

Datorită acestei succesiuni de reacţii , ozonul şi monoxidul de azot apar şi dispar în cantităţi egale (stare staţionară). Starea staţionară poate fi perturbată de următoarele reacţii care se produc în prezenţa hidrocarburilor (RH) din troposferă şi în cadrul cărora apare o specie foarte reactivă , $RO_2\cdot$:

$$RH + OH\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot + H_2O$$
$$RO_2\cdot + NO + O_2 \rightarrow \text{Carbonil} + 2\,NO_2 + HO_2\cdot$$
$$HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot$$

Reacţia globală: $RH + 2\,NO + 2O_2 \rightarrow \text{Carbonil} + 2\,NO_2 + H_2O$

Multitudinea hidrocarburilor reactive potenţial prezente (tabelul III.15.) şi diversitatea reacţiilor la care acestea participă, împreună cu oxizii de azot şi cu radicalii liberi, se soldează cu apariţia *smogului fotochimic oxidant.* Smogul fotochimic este format din ozon , monoxid de azot , azotaţi de peroxiacetil şi alţi compuşi organici : aldehide , cetone. Condiţiile care favorizează formarea smogului fotochimic sunt :

- lumina solară intensă ;
- stabilitatea meteorologică ;
- prezenţa NO_2 ;
- prezenţa hidrocarburilor , în special a celor nesaturate.

Preocupările pentru poluarea **STRATOSFEREI** sunt legate de afectarea integrităţii stratului protector de ozon, considerată drept una dintre cele mai mari ameninţări asupra mediului ambiant.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul III.15. Clasificarea hidrocarburilor implicate în poluarea atmosferică

Clasa de hidrocarburi	Definire	Formula generală
HIDROCARBURI SATURATE	Substanţe organice formate din atomi de carbon şi hidrogen , uniţi prin legături covalente simple, C – C şi C – H.	
▪ aciclice (alcani sau parafine)	- cu catenă deschisă ;	C_nH_{2n+2}
▪ ciclice (cicloalcani)	- cu catenă închisă	C_nH_{2n}
HIDROCARBURI NESATURATE	Hidrocarburi care conţin, pe lângă legăturile covalente simple (C– C şi C– H), una sau mai multe legături duble sau triple	
▪ cu dublă legătură >C= C<		
- alchene	conţin o singură legătură dublă	C_nH_{2n}
- poliene	cu mai multe duble legături	
▪ cu triplă legătură		
- alchine	hidrocarburi care conţin o legătură triplă,–C≡C–, între doi atomi de carbon	C_nH_{2n-2}
HIDROCARBURI AROMATICE		
▪ mononucleare	substanţe organice în a căror constituţie intră nucleul benzenic	
▪ polinucleare	▪ cu nuclee izolate ▪ cu nuclee condensate	

Deşi chimismul distrugerii ozonului este extrem de complex, se poate considera că următoarea schemă simplificată este suficient de sugestivă :

a) *Formarea ozonului*

$$O_2(g) + h\upsilon\ (\lambda = 242\ nm) \rightarrow 2\ O(g)\cdot$$

$$O_2(g) + O(g)\cdot + M \rightarrow O_3(g) + M$$

b) *Destrucţia ozonului*

$$O_3(g) + h\upsilon \rightarrow O_2(g) + O(g)\cdot$$

$$O_3(g) + O(g)\cdot \rightarrow 2\ O_2(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

Atomii liberi de oxigen generați în reacția a) sunt foarte reactivi. În prezența unei *molecule străine M* (de exemplu de azot) capabilă să preia energia produsă în reacție, unii dintre atomii liberi de oxigen interacționează cu oxigenul molecular și formează ozonul. Pe măsură ce se generează ozon , perechea de reacții (a) furnizează moleculei M suficientă energie pentru ca aceasta să se deplaseze mai rapid. Intensificarea mișcării moleculelor antrenează creșterea temperaturii gazului. În consecință, radiația UV este absorbită, astfel încât oxigenul este convertit în ozon , iar atmosfera se încălzește.

În condițiile în care în atmosferă s-ar desfășura numai reacțiile (a) și (b), ozonul s-ar forma și ar dispărea în cantități egale. Prezența a numeroase substanțe poluante care au tendința să reacționeze cu ozonul constituie un factor perturbator grav. De exemplu, ozonul poate fi distrus prin unele reacții înlănțuite catalitice, al căror centru activ este $X\cdot$:

Reacții generale $O_3 + X\cdot \rightarrow XO + O_2$

$XO + O\cdot \rightarrow X\cdot + O_2$

Reacția globală $O_3 + O\cdot \rightarrow 2\,O_2$

Cercetările riguroase au evidențiat că principalele specii care pot îndeplini funcția de centru activ în reacțiile în lanț din stratosferă sunt oxizii de azot, compușii halogenați și radicalii hidroxil.

III. 3.2.3. Poluanți secundari implicați în ploile acide

Principala cauză a ploilor acide (precipitații cu un pH<5) este existența poluanților particulați secundari în a căror compoziție predomină acizi minerali tari și sărurile acestora. Cea mai importantă contribuție și-o aduc **acidul sulfuric – H_2SO_4 și acidul azotic - HNO_3** , derivați din oxidarea atmosferică a dioxidului de sulf (SO_2) și a oxizilor de azot (NO_x). Se estimează că aproximativ 2/3 din aciditatea potențială a ploilor poate fi atribuită emisiilor de SO_2 , iar 1/3 celor de NO_x

Procesul general (tabelul III.16.) presupune succesiunea următoarelor etape :

- generarea speciilor în gaza gazoasă ;
- transferul acestora în faza lichidă ;
- reacții în faza lichidă.

Deosebit de important este aportul catalitic al pulberilor și aerosolilor .

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul III.16. Descrierea schematică a principalelor reacții cu influență determinantă asupra profilului fizico-chimic al precipitațiilor

	SO_2	NO_X
Reacții în fază gazoasă	$HO^{\cdot} + SO_2 + M \rightarrow HOSO_2^{\cdot} + M$ $HOSO_2^{\cdot} + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + SO_3$ $SO_2 + h\upsilon \rightarrow SO_2^*$ $SO_2^* + O_2 \rightarrow SO_3 + O$ $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	$HO_2^{\cdot} + NO \rightarrow OH^{\cdot} + NO_2$ $OH^{\cdot} + NO_2 \rightarrow HNO_3$ $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3^* + O_2$ $NO_3^* + NO_2 \rightarrow N_2O_5$ $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$
Reacții în faza lichidă (apoasă)	$SO_2(g) + H_2O(l) \leftrightharpoons H_2SO_3(aq)$ $SO_2(aq) + 2H_2O(l) \leftrightharpoons H_3O^+(aq) + HSO_3^-(aq)$ $HSO_3^-(aq) + H_2O(l) \leftrightharpoons H_3O^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$ $HSO_3^-(aq) + H_2O_2(g) \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_2O(l)$ $HSO_4^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow H_2SO_4(aq)$	$2NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2H^+(aq) + NO_3^-(aq) + NO_2^-(aq)$ $NO(g) + NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2H^+(aq) + 2NO_2^-(aq)$ $3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) + NO(g)$

Efectele negative ale ploilor acide asupra mediului ambiant sunt asociate cu :

- moartea peştilor şi a altor organisme acvatice (datorită micşorării pH – ului bazinelor de apă dulce);
- distrugerea plantelor şi în special a coniferelor;
- corodarea intensă a construcțiilor metalice şi distrugerea suprafețelor vopsite ;
- acțiunea distructivă a acidului sulfuric atmosferic asupra pietrei ($CaCO_3$) , soldată cu afectarea clădirilor sau a monumentelor de artă.

III. 3.2.4. Modalități specifice de exprimare a concentrației poluanților atmosferici

Pentru exprimarea concentrației substanțelor poluante din atmosferă, se utilizează diferite moduri, definite în tabelul III.17.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul III.17. Exprimarea concentrației poluanților din aer

Forma de exprimare	Definiție	Formule de conversie
RAPORTUL DE AMESTECARE ÎN VOLUME • procente de volum (% v) • părți per milion (ppmv) • părți per bilion (ppbv)	raportul dintre volumul poluantului gazos și volumul său plus cel al aerului (volumul total) volumele de poluant gazos corespunzătoare la 10^6 volume de aer volumele de poluant gazos la 10^9 volume de aer	10^3 ppmv = 10^6 ppbv = 0,1% volume (echivalență valabilă la presiunea de 760 mm Hg)
RAPORTUL DE AMESTECARE MASĂ / VOLUM (m/v)	proporția dintre poluant, în unități de masă (mg sau μg) și aer, în unități de volum (l sau m^3)	$V=\frac{62,36\cdot T\cdot m}{M\cdot P}10^3$ în care : V=volumul poluantului ,în **ppmv;** T = temperatura absolută ; m= concentrația poluantului , în **mg/l** ; M=masa moleculară a substanței poluante, la 0^0C și 760 mm Hg; P =presiunea atmosferică, în mmHg
FRACȚIA MOLARĂ, x	raportul dintre numărul de moli ai unui component n_i și numărul total de moli (n) din amestecul gazos , $x = n_i / n$	$P_i = \frac{n_i}{n}p = xP$, unde: p_i = presiunea parțială a componentului „i" în amestec ; P=presiunea totală a amestecului gazos ($P=\Sigma p_i$)

III.3.3. SURSE DE POLUARE A AERULUI

Emisiile poluante pot proveni de la două tipuri de surse :

- *naturale* , dispersate , de capacitate mică și adesea depărtate de așezările umane ;
- *artificiale* , rezultate din activitatea umană .

1. Sursele naturale produc substanțe cu efect nociv nesemnificativ sau care se pot converti relativ rapid în compuși inofensivi, parte integrantă a ciclurilor biologice . Cele mai comune surse naturale de poluare a aerului sunt :

Scanned with OKEN Scanner

- *Eroziunea straturilor superficiale ale solului*- pulberile astfel rezultate sunt ridicate de vânt până la altitudini mari şi transportate, în numeroase cazuri, la distanţe considerabile faţă de locul producerii (furtuni de praf). Se estimează că , în fiecare an, atmosfera poartă peste $3 \cdot 10^7$ tone de praf , care produce disconfort fiziologic .
- *Erupţiile vulcanice*

Emisiile din perioadele de activitate a vulcanilor conţin , în principal , monoxid de carbon, dioxid de carbon, oxizi de sulf, hidrogen sulfurat, amoniac, particule în suspensie (cenuşa vulcanică).

- *Procesele naturale de descompunere în sol a materiilor organice*

Procesele de putrefacţie sunt însoţite de emanaţii gazoase , bogate în amoniac şi hidrogen sulfurat , care pot produce disconfort olfactiv.

- *Incendiile din păduri* emit anual, în atmosferă , peste 34 milioane tone de fum şi cenuşă şi , aproximativ, 340 000 tone de hidrocarburi.
- *Polenul* diferitelor plante, are dimensiuni foarte mici , este uşor răspândit de curenţii de aer şi poate acţiona, în anumite perioade (sezonul cald – perioada de înflorire), ca alergen asupra persoanelor sensibile.

2. Sursele artificiale deversează zilnic, în aer, cantităţi masive de gaze , care conţin diferite impurităţi solide , sau sub formă de gaze şi vapori. Valorile estimate sunt impresionante , depăşind 10 miliarde tone de pulberi, şi gaze nocive, descărcate anual în atmosferă. Aceste surse pot fi subdivizate în :

- *surse staţionare* - focul , procesele industriale ;
- *surse mobile* - mijloacele de transport.

Ierarhizarea lor pe baza potenţialului poluant conferă locul întâi proceselor industriale. Din punct de vedere al volumului total al emisiilor, sursele industriale sunt devansate de procesele de combustie şi de transporturi.

- ***FOCUL*** este una dintre cele mai importante surse de poluare a aerului. Poluanţii rezultă din arderile complete sau incomplete şi din impurităţile combustibililor fosili : cărbune , petrol , gaze naturale şi intră în compoziţia fumului.

Fumul reprezintă un amestec eterogen şi variabil de gaze calde şi vapori de apă, în care sunt antrenate particule rezultate din operaţiile de ardere, îndeosebi

Scanned with OKEN Scanner

funingine şi cenuşă. Compoziţia lui este strâns corelată cu proporţia de impurităţi din combustibil şi calitatea arderii sale .

Potenţialul poluant al combustibililor fosili descreşte de la cărbune la gaze naturale .

Cărbunele reprezintă combustibilul cu cea mai frecventă utilizare în procesele de combustie din sursele staţionare . Fumul rezultat conţine :

- suspensii în a căror compoziţie chimică intră carbonul , siliciul , aluminiul, oxizii de fier precum şi cantităţi variabile de zinc, cadmiu, vanadiu, nichel, seleniu etc. ;
- gazele care alături de vaporii de apă sunt reprezentate de : oxizii de azot, dioxidul de sulf, monoxidul de carbon, acidul fluorhidric, hidrocarburi. Dintre acestea , trebuie evidenţiată , datorită efectului cancerigen , prezenţa hidrocarburilor policiclice şi în special a *benzopirenului* , care condensează rapid pe particulele în suspensie.

Principalii poluanţi emişi în atmosferă din procesele de combustie ale produselor de petrol sunt : oxizii de azot, monoxidul de carbon, dioxidul de sulf (al cărui conţinut depinde de concentraţia sulfului în petrol), hidrocarburi (printre care şi benzopiren). Suspensiile poluante conţin carbon , seleniu, vanadiu şi cenuşă bogată în sulfaţi.

În mod constant, din arderea gazelor naturale se emit în atmosferă oxizi de azot, monoxid de carbon , hidrocarburi , particule în suspensie.

- ***PROCESELE INDUSTRIALE*** deversează în aer o gamă foarte largă de poluanţi , dintre care unii se caracterizează prin agresivitate ridicată.

Volumul şi natura emisiilor poluante industriale depind de specificitatea şi amploarea tehnologiilor (tabelul III.18.).

O menţiune specială se impune asupra industriei chimice al cărei potenţial poluant este amplificat de :

- evacuarea discontinuă , cu eliminarea unor cantităţi mari de poluanţi în momentul producerii unor reacţii din ciclul tehnologic , când rezultă compuşi volatili care ajung în atmosferă ;
- avarii, generatoare de poluări intense .

În general, teritoriile afectate sunt limitate la cele situate în apropierea construcţiilor industriale , dar riscurile pentru sănătate şi / sau degradarea mediului pot fi semnificative, în absenţa unor măsuri adecvate de protecţie în aceste teritorii.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul III.18. Principalii poluanţi emişi în atmosferă din unele procese industriale

Industria	Sursa de poluare	Agenţii poluanţi
Siderurgică	Oţelării , turnătorii de fontă	Oxizi de fier, praf, fum
Metalurgică neferoasă	Furnale şi topitorii	Particule de oxizi metalici (Pb, Zn, Cu, Ba, Cd) şi compuşi gazoşi : oxizi de carbon, oxizi de sulf, oxizi de azot
Industria materialelor de construcţii	Fabrici de ciment	Pulberi dispersate pe distanţe mari, care, deşi nu prezintă nocivităţi foarte mari pentru om, constituie un important factor de disconfort şi degradare a mediului ambiant
Chimică	-Fabrici de îngrăşăminte superfosfatice;	Acid fluorhidric şi fluoruri
	- Fabrici de acizi (sulfuric, fosforic)	Ceaţă acidă , praf
	- Fabrici de hârtie	Sulfură de carbon
	- Fabrici de vâscoză, cauciuc sintetic	Hidrogen sulfurat
Sticlei şi fibrelor de sticlă	Manipularea materiilor prime, cuptoarele de sticlă, tragerea firelor	Praf de materii prime, ceaţă de acid sulfuric, oxizi alcalini, aerosoli de răşini
Cocsochimică	Încărcare şi descărcare, răcire, manipulare	Praf de cocs, gudroane de cărbune

- TRANSPORTURILE

Studierea poluării atmosferice produsă de această sursă mobilă modernă presupune luarea în consideraţie a componentelor :

- modul de transport (terestru, maritim , aerian);
- mijlocul de propulsie (motoare cu ardere internă , motoare electrice , etc.);
- locul specific al transportului (urban – rutier şi pe şine ; interurban – rutier, feroviar, aerian, naval ; internaţional – rutier, feroviar, aerian , naval).

Cel mai puternic impact poluant este asociat cu *transporturile auto*, în cazul cărora acţionează următorii factori agravanţi :

- poluanţii se elimină în imediata apropiere a solului, în zona de acţiune asupra organismului ;
- emisiile de poluanţi se repartizează pe întreaga suprafaţă a unei localităţi, în funcţie de intensitatea traficului şi de posibilităţile de ventilaţie a drumurilor .

Scanned with OKEN Scanner

Volumul , natura şi concentraţia poluanţilor emişi sunt dependente de tipul de autovehicul, natura combustibilului şi condiţiile tehnice de funcţionare. Astfel , se estimează că la fiecare 1000 l de benzină se evacuează în atmosferă aproximativ 337 kg poluanţi . Dintre aceştia , caracteristici sunt :

- *monoxidul de carbon* , eliminat constant în gazele de eşapament. Spre deosebire de CO provenit din celelalte procese de ardere, care se elimină prin coşuri la înălţime, cel rezultat de la autovehicule joacă un rol sporit în poluarea aerului. Acest fapt este consecinţa eliminării sale în apropierea solului , unde există pericolul concentrării la nivelul de respiraţie a omului;
- *oxizii de azot* – respectiv NO şi NO_2 , se elimină constant şi în cantitate relativ ridicată , mai ales atunci când aerul admis în motor este în proporţie mai mare decât raportul stoechiometric optim, astfel încât poate fi oxidat şi azotul atmosferic;
- *hidrocarburile nearse* : aromatice, olefine, parafine, policiclice, de tipul benzo – pirenului şi metil–perilenului, cu efecte cancerigene. În anumite condiţii, hidrocarburile nearse împreună cu monoxidul de azot, formează poluanţi secundari foarte agresivi, cum este *nitratul de peroxiacetil* (denumire uzuală PAN), cu efect iritant puternic;
- *suspensiile*, formate în special din particule de carbon, care au capacitatea de a absorbi o serie din gazele eliminate ;
- *plumbul* , care provine din tetraetilul de plumb adăugat în benzină pentru creşterea cifrei sale octanice, este eliminat sub formă de aerosoli. De–a lungul autostrăzilor, s-a constatat că plumbul evacuat în atmosferă de către automobile (circa 32 g plumb la fiecare rezervor de benzină) contaminează puternic solul şi vegetaţia .

III.3.4. PROTECŢIA CALITĂŢII AERULUI

Deteriorarea stării atmosferei, ca urmare a prezenţei substanţelor toxice şi corozive în concentraţii ce depăşesc anumite limite, riguros stabilite, poate constitui cauza înrăutăţirii condiţiilor sanitare din colectivităţile umane şi a degradării mediului ambiant, poate provoca imense pagube materiale, fiind un potenţial pericol pentru integritatea a tot ceea ce omul a reuşit să realizeze prin munca sa.

Principalele măsuri de asigurare a calităţii aerului vizează reducerea emisiilor poluante prin :

Scanned with OKEN Scanner

- utilizarea unor procese tehnologice cu potențial poluant cât mai redus ;
- introducerea sistemelor de epurare a gazelor reziduale industriale ;
- evacuarea gazelor la înălțime pentru a favoriza dispersia și diluția acestora;
- folosirea sistemelor de combustie de mare randament ;
- utilizarea unor combustibili cât mai puțin poluanți ;
- folosirea motoarelor cu ardere internă puțin poluante și reglarea corectă a funcționării acestora.

Între întreprinderile industriale poluatoare și așa – numitele zone protejate (zone de locuit, parcuri, rezervații naturale, zone balneoclimaterice și de odihnă, dotări social – culturale sau unități economice ale căror procese tehnologice necesită o atmosferă necontaminată) trebuie să existe regiuni de protecție sanitară. Dimensionarea acestor zone se face cu respectarea principiului conform căruia indicatorii de calitate ai aerului lor trebuie să se încadreze strict, în domeniul unor valori, riguros stabilite . În România, concentrațiile maxime admisibile în aerul zonelor protejate, pentru principalele substanțe chimice poluante sunt legiferate prin STAS 12574/1987 (tabelul III.19.)

Tabelul III.19. Condiții de calitate a aerului din zonele protejate

SUBSTANȚA POLUANTĂ	**Concentrația admisibilă,maximă mg/m^3**		**SUBSTANȚA POLUANTĂ**	**Concentrația admisibilă, maximă mg / m^3**	
	medie de scurtă durată (recoltări la maximum 30 minute)	medie zilnică (recoltări la 24 ore)		medie de scurtă durată (recoltări la maximum 30 minute)	medie zilnică (recoltări la 24ore)
Acid azotic	0,4	-	Funingine	0,15	0,05
Acid clorhidric	0,3	0,01	Furfurol	0,15	0,05
Acroleină	0,03	0,01	Hidrogen sulfurat	0, 015	0,08
Aldehide (HCHO)	0,035	0,012	Mangan (sub formă de compuși)	-	0,01
Amoniac	0,3	0,10	Metanol	1,0	0,5
Anhidridă fosforică	0,3	0,10	Metil mercaptan	–	0,00001

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel III.19.)

Arsen	-	0,203	Monoxid de carbon	6,0	2,0
Benzen	1,5	0,8	Oxidanți (O_3)	0,1	0,03
Cadmiu	-	0,00002	Plumb	–	0,0007
Clor	0,1	0, 03	Sulfați în suspensie, inclusiv erosoli de H_2SO_4	0,03	0,012
Crom (Cr_2O_3)	-	0,0015	Sulfură de carbon	0,03	0,005
Dioxid de azot	0,3	0,1	Tricloretilenă	4,0	1,0
Dioxid de sulf	0,75	0,25	Pulberi în suspensie	0,5	0,15
Fenol	0,10	0,03			
Fluor – compuşi anorganici sub formă de aerosoli • uşor solubili • greu solubili	0,015 -	0,005 0,03			

Procedeele de epurare a gazelor reziduale înaintea evacuării se aplică în scopul atingerii valorilor maxime admise, înscrise în standarde , ale concentrațiilor poluanților , sau al recuperării unor componenți utili Se pot realiza prin :

a) metode uscate : impactul, centrifugarea , filtrarea, adsorbția pe solide ;

b) metode electrostatice : precipitarea electrostatică ;

c) metode umede : spălarea sau absorbția în lichide sau soluții ;

d) metode catalitice

Alegerea celei mai eficiente metode de depoluare trebuie să fie rezultatul îmbinării raționale a proprietăților fizico–chimice ale gazelor (temperatură, compoziție, presiune, reactivitate etc.) şi impurităților (stare de agregare, natură, dimensiunea particulei ş.a.).

Scanned with OKEN Scanner

IV. SOLUL – COMPONENTA CHEIE A CICLURILOR CHIMICE DIN MEDIUL AMBIANT

IV.1. NATURA ŞI COMPOZIŢIA CHIMICĂ A SOLURILOR

IV. 1. 1. ELEMENTELE DEFINITORII ALE SOLULUI

Solul este stratul superior afânat al scoarţei Pământului , care împreună cu atmosfera învecinată , constituie mediul de viaţă al plantelor.

Solul este sediul de producere a elementelor nutritive necesare majorităţii organismelor vii şi , în acelaşi timp , receptorul unor cantităţi mari de poluanţi.

Solurile sunt sisteme deschise supuse unui schimb continuu de substanţe şi energie cu atmosfera , hidrosfera şi biosfera.

Solurile se formează prin procese interactive fizice , chimice şi biologice de alterare (dezagregare) a materialului parental (rocile de origine şi mineralele care intră în constituţia lor). Timpii caracteristici extrem de diferiţi (de la 10 până la 10^6 ani), în care se desfăşoară procesele de alterare, determină multifazicitatea şi eterogenitatea solurilor.

Acţiunea cumulată a factorilor de mediu (vânt, ploaie, ger, variaţii termice etc.) şi a organismelor vegetale şi animale asupra rocilor – mamă are ca rezultat stratificarea solurilor în **orizonturi** (figura IV.1.) Textura şi compoziţia fiecărui orizont diferă de la un tip de sol la altul.

Scanned with OKEN Scanner

Orizontul O	Este stratul de la suprafață , format din resturi de materii organice în diferite stadii de descompunere.
Orizontul A	Se mai numește și stratul de sol vegetal (humus), propice culturilor de plante. Se caracterizează prin activitate biologică maximă.
Orizontul E	Este un strat care separă orizontul A de subsol. O altă denumire atribuită acestui strat este cea de zonă de lixiviere (percolare, solubilizare). Prin acest orizont, materiile dizolvate sau în suspensie se deplasează descendent.
Orizontul B	Este cunoscut și sub denumirea de *subsol.* În acest strat se acumulează materialul (compuși humici, particule de argilă, săruri de fier și aluminiu) lixiviat din orizonturile A și E.
Orizontul C	Este format din roci parentale parțial dezagregate.
R	Teren stâncos – roci de bază nealterate, situate sub stratul de material parental.

Figura IV.1. Reprezentarea schematică a orizonturilor unui sol

Definit și prin imobilitatea sa, solul poate fi considerat o componentă funcțională structurată a biosferei. Această descriere se corelează cu varietatea spațială infinită a solurilor.

Solul este un amestec complex de componenți anorganici, materii organice, apă, aer și organisme vii. Aceste componente sunt distribuite în trei faze , evidențiate în figura IV.2.

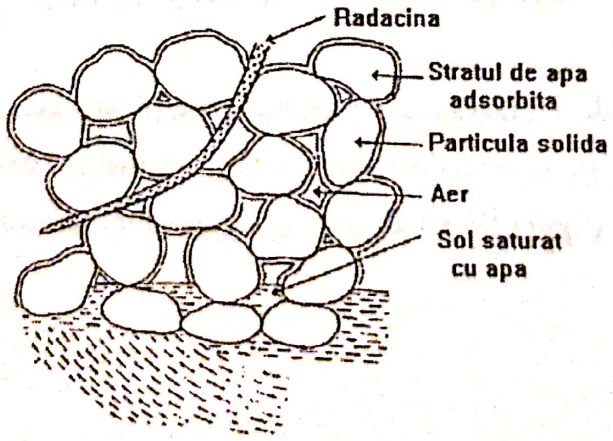


Figura IV.1.2. Fazele solului

Scanned with OKEN Scanner

Interacţiunile complexe şi reciproce dintre componentele din fazele solidă, lichidă şi gazoasă (tabelul IV.1.) conferă solului capacitatea de a întreţine viaţa plantelor pe suprafaţa Pământului.

Tabelul IV.1. Solul – un sistem trifazic

Faza	Ponderea volumetrică aproximativă	Compoziţia chimică	Rolul
SOLIDĂ	50%	Fază bicomponentă care înglobează : • material mineral (anorganic): argilă, pietriş , nisip, praf , oxizi de aluminiu şi fier , săruri • material organic: celuloză şi hemiceluloze, lignină şi derivaţi, proteine, aminoacizi şi zaharuri, pectină, ceruri şi pigmenţi.	Constituie scheletul solului. Reprezintă „carnea" solului
LICHIDĂ (soluţia)	25%	Apa din sol, care conţine o varietate de materiale (săruri minerale, compuşi organo - minerali, compuşi organici, gaze) dizolvate	Este principala sursă prin care plantele absorb elementele nutritive din faza solidă a solului.
GAZOASĂ (aerul solului)	25%	Amestec asemănător cu aerul atmosferic. Spre deosebire de acesta, în aerul din sol conţinutul de dioxid de carbon este mult mai mare (între 3–5%), iar cel de oxigen este mult mai mic(sub 15%) .Aceste diferenţe îşi au originea în descompunerea materiei organice din sol, prin procese în care se consumă oxigen şi se generează dioxid de carbon.	Umple spaţiul poros dintre particulele fazei solide.

Spectrul proporţiilor acestor faze şi a componenţilor lor în alcătuirea unui sol este extrem de variat şi variabil , în funcţie de :

- natura rocilor parentale ;

Scanned with OKEN Scanner

- tipul şi vârsta solului ;
- factori climaterici ;
- prezența sau absența vegetației ;
- scopul utilizării (agricultură, construcții rutiere de drumuri , minerit , evacuarea deşeurilor, etc.).

Totodată, compoziția chimică a unui sol diferă fundamental de cea a rocilor din care derivă. Datorită acumulării biologice, în sol există cantități mult mai mari de carbon , azot şi sulf.

IV. 1.2. MATERIALUL MINERAL AL SOLULUI

Compuşii minerali reprezintă aproximativ 90% din materialul solid al solurilor.

Elementele cu cea mai largă răspândire în constituția minerală a oricărui tip de sol sunt oxigenul , siliciul şi aluminiul. În afară de acestea, există alte nouă elemente (printre care fierul, calciul, magneziul, sodiul, potasiul), a căror prezență este definitorie pentru orice tip de sol.

Ordinea abundenței celor douăsprezece elemente reprezentative pentru un sol tipic este următoarea :

O › Si › Al › Fe = C = Ca › K › Na › Mg › Ti › N › S

Toate celelalte elemente chimice pot fi prezente în concentrații foarte mici (sub 0,1%).

Anumite elemente chimice – **nutrienți** – sunt esențiale pentru îndeplinirea funcțiilor solului în creşterea şi dezvoltarea vegetației. Pe baza cantităților necesare pentru manifestarea efectelor pozitive se conturează 2 grupe de elemente care se constituie în :

- *macronutrienți ai solului*: carbonul, hidrogenul, oxigenul, azotul, fosforul, potasiul, calciul , magneziul şi sulful. Elementele din această grupă sunt implicate, în cantități mari , în fertilitatea solului.
- *micronutrienți ai solului* : borul , clorul, cuprul , fierul, manganul , molibdenul, sodiul, vanadiul şi zincul. Majoritatea acestor elemente funcționează , în cantități mici (urme), drept componenți ai sistemelor enzimatice.

Scanned with OKEN Scanner

Cele mai uzuale forme de existență a elementelor în sol sunt reprezentate de **minerale și roci.**

Mineralele sunt combinații chimice anorganice, cu structură cristalină. Proprietățile fizice definitorii (duritate, culoare, densitate, plane de clivaj) sunt determinate de compoziție și structură.

În alcătuirea scoarței terestre au fost identificate peste 3500 minerale , dintre care cea mai largă răspândire au un număr de 25. Mineralele *primare* sunt constituenți esențiali ai rocilor. Prin dezintegrarea acestora , se generează mineralele *secundare.*

Cel mai accesibil criteriu de clasificare a mineralelor este corelat cu natura anionului care intră în alcătuirea lor: sulfură (S^{2-}), halogenură (Cl^-, F^-, Br^-, I^-), oxid (O^{2-}), hidroxil (OH^-), azotat (NO_3^-) , carbonat (CO_3^{2-}), sulfat (SO_4^{2-}) , fosfat (PO_4^{3-}) și silicat (SiO_4^{4-}). Pe baza acestui criteriu, se diferențiază clasele chimice de minerale redate în tabelul IV.2.

Tabelul IV.2. Principalele clase de minerale

Denumirea clasei	**Reprezentanții cu cea mai largă răspândire**	**Formula chimică**
Clasa sulfurilor	Pirita Blenda Galena Argentita	FeS_2 ZnS PbS Ag_2S
Clasa halogenurilor	Sarea gemă Fluorina Silvina	$NaCl$ CaF_2 KCl
Clasa oxizilor și hidroxizilor	Oxizi de siliciu (tridimita, cristalobalită, calcedonie) Oxizi de fier • magnetita; • hematita; • limonită Oxizi și hidroxizi de aluminiu o corindon , rubin , safir; o bauxită, diaspor ; o hidrargilită Oxizi de mangan ▪ piroluzită, polianită ; ▪ hausmanita ; ▪ manganita	SiO_2 Fe_3O_4 Fe_2O_3 $FeO(OH)$ Al_2O_3 $AlO(OH)$ $Al(OH)_3$ MnO_2 Mn_3O_4 $MnO(OH)$
Clasa sărurilor oxigenate	*Azotați* ▪ salpetru de Chile; ▪ salpetru de India	 $NaNO_3$ KNO_3

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel IV.2.)		
Clasa sărurilor oxigenate	*Carbonați* • calcită și aragonită; • magnezită; • dolomită; • siderită	 $CaCO_3$ $MgCO_3$ $CaMg(CO_3)_2$ $FeCO_3$
	Sulfați - anhidrit; - gips; - barită	 $CaSO_4$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $BaSO_4$
	Fosfați o apatita; o vivianit	 $Ca_5[(PO_4)_3F]$ $Ca_5[(PO_4)_3Cl]$ $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
	Silicați 1. ortosilicați - forsterită; - fayolită; - olivină; - monticelită ; - zircon; - pirop; - topaz; - silimanita și andaluzita 2. cu anioni $Si_2O_7^{2-}$ - tortveitita ; - hemimorfita	 Mg_2SiO_4 Fe_2SiO_4 $(Mg, Fe)_2SiO_4$ $CaMgSiO_4$ $ZrSiO_4$ $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ $Al_2[F_2(SiO_4)]$ $Al_2[(O)(SiO_4)]$ $Sc_2Si_2O_7$ $Zn_4[(OH)_2(Si_2O_7)]$

Rocile sunt agregate mono- sau poliminerale. Pe baza modului de formare se diferențiază următoarele tipuri de roci :

- *roci vulcanice* (eruptive sau magmatice), formate prin cristalizarea magmei sau lavei sau prin acumularea și consolidarea materialului vulcanic (cenușa). Exemple reprezentative de astfel de roci sunt : granitul , mica , feldspatul, cuarțul ;
- *roci sedimentare* , rezultate prin acumularea și consolidarea zăcămintelor minerale, a particulelor de roci alterate , precipitarea unor materii din soluții sau prin tasarea resturilor vegetale și animale. Pot fi exemplificate prin : gresii , calcar ;
- *roci metamorfice* , formate prin alterarea fizică sau chimică a rocilor de origine. Un exemplu clasic este marmura , care se formează prin metamorfismul calcarului.

În funcție de compoziția și structura lor , mineralele și rocile participă la procese de alterare , care stau la baza formării solurilor.

Scanned with OKEN Scanner

IV.1.2.1. Generarea componenților anorganici ai solului prin alterarea rocilor și mineralelor

Alterarea (dezagregarea) se definește ca transformarea fizică sau chimică *in situ* a materialului parental.

Acțiunea cumulată de alterare și transport a agregatelor desprinse descrie eroziunea.

Amploarea și viteza proceselor de alterare sunt influențate de o serie de factori , între care determinanți sunt :

- climatul (temperatura, umiditatea ,etc.) ;
- fenomenele meteorologice (vânt, ploaie, ninsoare, schimbările rapide de temperatură);
- factorii geografici (panta, expunerea);
- șocurile mecanice ;
- flora și fauna ;
- activitățile umane ;
- factorii biotici.

După potențialul de modificare a compoziției și structurii materiei minerale , se disting două mecanisme fundamentale de alterare, a căror acțiune se suprapune :

- *de natură fizică* (mecanică);
- *de natură chimică.*

IV.1.2.1.1. Alterarea fizică

Este sinonimă cu fragmentarea rocilor , a căror compoziție chimică nu este însă afectată.

La alterarea fizică își aduc aportul mai mulți factori a căror acțiune este sistematizată în tabelul IV.3.

Procesul decurge cu mărirea suprafeței specifice a materialului supus acțiunii chimice ulterioare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IV.3. Mecanisme de alterare fizică

FACTORUL RESPONSABIL DE FRAGMENTAREA MATERIALULUI MINERAL	MOD DE ACȚIUNE
Variații termice (dezagregarea termodinamică)	Procese de dilatare și contractare a rocilor și mineralelor, a căror desfășurare ciclică (diurnă și sezonieră), se soldează cu fisuri superficiale paralele și, respectiv perpendiculare.
Înghețarea și dezghețarea apei din fisurile și porii agregatelor minerale	Fragmentarea rocii este rezultatul presiunii exercitate asupra ei, prin creșterea volumului apei din interiorul matricei sale prin înghețare .
-Penetrarea și dezvoltarea rădăcinilor unor specii vegetale în fisurile scoarței ; -Galeriile, canalele și cuiburile săpate de unele organisme animale	Diminuarea coeziunii dintre particulele minerale

IV.1.2.1.2. Alterarea chimică

Dezagregarea chimică a fazelor minerale se bazează pe interacțiuni generatoare de modificări superficiale ale compoziției , stabilității și solubilității acestora.

Gradul cel mai mic de transformare prin alterare chimică este caracteristic agregatelor minerale în a căror alcătuire intră elemente care formează legături puternice cu oxigenul (cuarț) .

Forța motrice a alterării chimice a rocilor este *apa*, care acționează, în principal ca reactant și /sau dizolvant al constituenților minerali. De altfel, procesele de dezagregare chimică, a căror desfășurare are impact major asupra solubilității compușilor minerali, sunt esențiale pentru asigurarea viabilității organismelor.

Alterarea chimică este guvernată de următoarele mecanisme principale interdependente :

- dizolvarea ;
- oxidarea ;
- hidroliza ;

Scanned with OKEN Scanner

- hidroliza acidă ;
- complexarea .

La transformarea chimică a rocilor şi fragmentelor desprinse din acestea , pot contribui şi alte procese: schimbul ionic, extracţia biotică a mineralelor cu licheni, alterarea microbiană.

➢ **Dizolvarea**

La contactul nemijlocit sau prin expunerea mineralelor şi rocilor la apele naturale, componenţii acestora se dizolvă, total sau parţial , în funcţie de solubilitatea lor.

Fracţiunile minerale cu solubilitate ridicată se dizolvă complet şi pot fi transportate (de ape, vânt, gheaţă), împreună cu materialele coloidale şi cele microgranulare, spre alte zone. Prin această comportare se deosebesc fundamental de fazele insolubile, care au tendinţa să rămână în sol, constituindu-se în sedimente reziduale sau eluviale.

Trecerea în soluţie a componentelor poate decurge fără sau cu formarea unor faze minerale noi.

Mineralele uşor solubile se dizolvă în apă , în conformitate cu rapoartele stoechiometrice din fazele solide corespunzătoare. Astfel, la solubilizarea *sării geme* sau a *anhidritului* , se eliberează cantităţi echivalente din ionii componenţi :

$NaCl\,(s) \rightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$

sare gemă

$CaSO_4(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

anhidrit

Dizolvarea *cuarţului* este însoţită de formarea acidului silicic :

$SiO_2(s) + 2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_4SiO_4\ (Si(OH)_4)\,(aq)$

cuarţ acid silicic

Din mineralul *ortoz* (feldspat potasic) trec în soluţie siliciul şi potasiul, astfel încât alterarea acestuia prin dizolvare este generatoare de argilă coloidală (caolinit) :

$4\,KAlSi_3O_8(s) + 22\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons Al_4Si_4O_{10}(OH)_8\,(s) + 8\,Si(OH)_4(aq) + 4\,KOH(aq)$

ortoz caolinit

Scanned with OKEN Scanner

➢ **Oxidarea**

Oxidarea se desfăşoară ca un proces lent de alterare specific rocilor care conţin specii reducătoare. Reacţia poate fi accelerată de prezenţa apei, care extrage cantităţi mici de material mineral prin dizolvare.

Pentru exemplificare se prezintă alterarea oxidativă a *fayalitei* (care conţine ioni feroşi , Fe^{2+}) , conform reacţiei :

$$Fe_2SiO_4\,(s) + 1/2\,O_2(g) + 5H_2O\,(l) \rightleftharpoons 2\,Fe(OH)_3(s) + H_4SiO_4(aq)$$

fayalită

Datorită stabilităţii şi solubilităţii lor, în condiţiile caracteristice mediului ambiant , produsul final al acestei alterări este reprezentat , de regulă, de un amestec de oxizi ferici (hematita , Fe_2O_3 şi diferite forme cristaline de FeO(OH)).

În urma acţiunii de dizolvare şi oxidare a unor ape minerale bogate în oxigen , rodocrozita (dialgita) care conţine Mn^{2+} , se poate transforma într-o altă fază minerală în a cărei compoziţie este prezentă specia Mn^{4+} :

$$2\,MnCO_3\,(s) + O_2(g) + 2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons 2\,MnO_2(s) + 2\,H_2CO_3(aq)$$

rodocrozita piroluzita

➢ **Hidroliza**

Ca mecanism de alterare chimică , hidroliza presupune interacţiuni complexe care vizează :

- reţinerea moleculelor de apă (hidratarea) la suprafaţa agregatelor minerale ;
- disocierea moleculelor de apă (ruperea legăturilor oxigen – hidrogen);
- ruperea legăturilor chimice element – oxigen din interiorul matricei rocii ;
- generarea de produşi cu masă moleculară mai mică şi structură simplificată , prin formarea de noi legături chimice.

Soluţiile produşilor de alterare chimică prin hidroliză pot avea caracter acid sau alcalin. De exemplu, la hidroliza sulfatului feric , provenit din oxidarea piritei , se obţine, prin disocierea acidului sulfuric rezultant , o soluţie acidă :

$$Fe_2(SO_4)_3\,(s) + 6\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons 2\,Fe(OH)_3(s) + 3\,H_2SO_4(aq)$$

$$\downarrow$$

$$6H^+(aq) + 3SO_4^{2-}(aq)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, disocierea semnificativă a hidroxizilor formați în urma alterării hidrolitice suferite de minerale precum *calcita* și *forsterita* , imprimă un caracter alcalin soluțiilor rezultate:

$$CaCO_3(s) + 2\,H_2O(l) \leftrightharpoons Ca(OH)_2(aq) + H_2CO_3(aq)$$

calcita

$$\downarrow\uparrow$$

$$Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

$$Mg_2SiO_4(s) + 4\,H_2O(l) \leftrightharpoons 2\,Mg(OH)_2(aq) + H_4SiO_4(aq)$$

forsterită

$$\downarrow\uparrow$$

$$2Mg^{2+}(aq) + 4OH^-(aq)$$

- **Hidroliza acidă**

Spre deosebire de hidroliza convențională, agentul de alterare chimică este un acid diluat, care are o acțiune mult mai puternică decât cea a apei. Acizii diluați ,cum ar fi acidul carbonic (H_2CO_3) sau acidul sulfuric (H_2SO_4) se formează foarte ușor în mediul înconjurător , conform reacțiilor :

$$CO_2(g) + H_2O(l) \leftrightharpoons H_2CO_3(aq)$$

$$SO_2(g) + H_2O(l) \leftrightharpoons H_2SO_3(aq) + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

Procesul de alterare chimică prin hidroliză acidă, în care asupra componenților minerali acționează acidul carbonic, se numeşte *carbonatare.* Ca exemple reprezentative se pot menționa :

- carbonatarea calcitei

$$CaCO_3(s) + 2H_2CO_3(aq) \leftrightharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$$

- carbonatarea forsteritei

$$Mg_2SiO_4(s) + 4\,H_2CO_3(aq) \leftrightharpoons 2Mg^{2+}(aq) + 4\,HCO_3^-(aq) + H_4SiO_4(aq)$$

- **Complexarea**

Unele minerale care conțin fier sau aluminiu pot fi alterate prin complexare cu oxalatul de calciu, $Ca_2C_2O_4$, prezent în sol :

Scanned with OKEN Scanner

$$3H^+ + M(OH)_3(s) + 2CaC_2O_4(s) \leftrightharpoons M(C_2O_4)_2(aq) + 2Ca^{2+}(aq) + 3H_2O$$

unde $M = Al^{3+}$ sau Fe^{3+}

De asemenea, la descompunerea bacteriană a unor materii organice vegetale se generează acizi organici (malic, malonic, acetic, succinic, tartric, vanilic, p– hidroxibenzoic). Anionii solubili în apă (Y^-) ai acestor acizi pot forma combinații complexe cu ionii metalici din agregatele minerale. Produșii de alterare chimică ai caolinitului, de exemplu , rezultă , de fapt, prin combinarea complexării cu dizolvarea :

IV.1.2.2. Argilele

În constituția minerală a solului , rolul principal revine coloizilor. Caracterizați prin capacitatea adsorbantă deosebită, coloizii anorganici sunt responsabili de furnizarea apei şi nutrienților necesari creşterii şi dezvoltării plantelor. De asemenea , coloizii minerali contribuie la decontaminarea solului.

Cei mai importanți coloizi anorganici sunt *argilele.*

Argilele fac parte din clasa rocilor sedimentare şi au drept componenți majori aluminosilicați ai metalelor alcaline şi alcalino – pământoase , de tipul :

- caolinitului , $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$;
- montmorillonitului , $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Argilele sunt produse de alterare chimică , sub acțiunea apei, aerului şi dioxidului de carbon , a rocilor feldspatice :

$$M_2^I \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + 1/2O_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + M_2^I CO_3 + 4SiO_2$$

În zăcăminte, alături de substanța argiloasă pură , sunt prezente şi alte substanțe minerale: impurități mecanice nealterate din roca primară (cuarț, mică, feldspat), carbonat de calciu , carbonat de magneziu, hidroxid de fier şi organice (turbă, bitumuri)

Sisteme polidisperse foarte fine, argilele sunt compuse din particule de dimensiuni microscopice, de formă cristalină sau coloidală.

Principalele proprietăți ale argilelor sunt :

- plasticitatea ;
- fluiditatea;

Scanned with OKEN Scanner

- capacitatea de adsorbţie

Argilele amestecate cu apă au o comportare caracteristică sistemelor coloidale :

- pot dobândi sarcini electrice ;
- nu trec printr-un filtru obişnuit ;
- sedimentează încet ;
- au tendinţă de coagulare la mărirea gradului de dispersie.

În sol, între argile şi apă se manifestă interacţiuni continue . Astfel, apa este adsorbită pe suprafaţa particulelor de argilă, până la saturarea acestora, proces care are ca efect modificarea proprietăţilor fizice şi chimice ale solului. În solul saturat cu apă, microorganismele consumă rapid oxigenul gazos, astfel încât condiţiile devin mai reducătoare. Aceste condiţii favorizează desfăşurarea unor reacţii chimice în care sunt implicate diverse specii (Fe^{3+}, Mn^{4+}), a căror prezenţă în sol, în concentraţii mari , ar putea fi toxică pentru plante :

$$Fe(OH)_3 + 3\,H^+ + \tilde{e} \leftrightharpoons Fe^{2+} + 3H_2O$$

$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,\tilde{e} \leftrightharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$$

IV.1.3. MATERIA ORGANICĂ A SOLULUI

În formarea unui sol, acumularea materiei organice şi încorporarea acesteia în materialul mineral sunt consecinţa unor procese biologice, chimice şi biochimice deosebit de complexe. Asupra intensităţii şi vitezei acestor procese îşi pun puternic amprenta temperatura şi cantitatea disponibilă de oxigen.

Un sol tipic se defineşte printr-o proporţie de aproximativ 10% a materiei organice în faza sa solidă. De fapt, această fracţiune este un amestec complex şi variabil de apă (75 – 90 %) şi compuşi organici alcătuiţi din C, H, O, N, P, S , a căror proveniență este corelată cu :

- descompunerea (putrezirea) , în diferite stadii , a plantelor şi animalelor moarte ;
- metabolismul unor organisme vii .

Componentele caracteristice materiei organice a solului pot fi subdivizate în 5 grupe, descrise în tabelul IV.4.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IV.4. Principalele clase de compuşi organici din sol

Categoria	Compoziţia	Importanţa
Humusul	Produşi finali de putrefacţie , bogaţi în C, H şi O	Componenta majoră a materiei organice din sol. Determină productivitatea agricolă a solului.
Grăsimi, răşini şi ceruri	Lipide extractibile cu solvenţi organici	Reprezintă numai câteva procente din componenta organică a solului. Această clasă de compuşi poate avea efecte negative asupra proprietăţilor fizice ale solului.
Carbohidraţi	Celuloze, amidon, hemi-celuloze, gume	Sursă principală de hrană pentru microorganismele din sol. Favorizează stabilizarea agregatelor structurale ale solului.
Compuşi organici în a căror alcătuire intră azotul	Aminoacizi, aminoza-haruri, alţi compuşi cu azot din humus	Principala sursă de azot pentru nutriţia plantelor.
Compuşi organici ai fosforului	Esteri fosfatici, fosfoli-pide	Sursă de fosfor pentru plante.

Repartiţia, ponderea şi structura acestor compuşi depind de etapa şi natura procesului de transformare suferit de materialul vegetal sub influenţa microorganismelor, care se hrănesc cu materia organică moartă. În stratul organic al unui sol, diferenţiat de păturile minerale inferioare prin culoarea mai închisă, se evidenţiază, în funcţie de adâncime, trei zone distinctive :

- *substratul exterior* (superior), a cărui existenţă este datorată depunerilor celor mai recente (proaspete) de resturi de plante (frunze, ramuri) nedescompuse;
- *substratul de fermentaţie (putrefacţie)*. Este zona caracterizată printr-o intensitate maximă a proceselor de descompunere. În compoziţia sa a fost identificată numai existenţa unor produşi reziduali de biodegradare ;
- *substratul interior (inferior)* în care putrefacţia este completă şi predomină humusul..

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o reflectare mai sugestivă a proceselor de biodegradare din sol, materia sa organică se poate subdiviza în :

- biomasă
- humus .

IV.1.3.1. Biomasa

Biomasa reprezintă o unitate potențial purtătoare de substanțe refolosibile și energie, care corespunde cantității totale de carbon și azot , încorporate prin procese biologice, în materialul bioorganic.

Diferitele categorii de biomasă existentă în sol – *vegetală, animală* și *microbiană* – sunt reprezentate prin :

- resturi de rădăcini în diverse etape de descompunere;
- resturi de origine animală (viermi , nevertebrate , protozoare);
- produși de metabolism.

Compoziția chimică a biomasei este extrem de variată, în funcție de proveniență. Din punct de vedere al abundenței , cei mai importanți compuși organici ai biomasei sunt:

- celuloza ;
- hemicelulozele;
- lignina.

➢ ***Celuloza***, $(C_6H_{10}O_5)_n$, este o polizaharidă cu structură macromoleculară fibroasă.

Este componenta majoră a plantelor (tabelul IV.5.), dar se întâlnește și în membranele crustaceelor și melcilor (sub denumirea de Tumicină) sau a unor bacterii.

Tabelul IV.5. Conținutul în celuloză (%) în diferite specii vegetale

Angiosperme lemnoase (foioase)	40 – 55
Gimnosperme lemnoase (conifere)	45 – 50
Monocotiledonate (ierburi)	25 – 40
Celule parenchimatice nelignificate (frunze)	15 – 20
Fibre nelignificate sau parțial lignificate (bumbac, in , cânepă)	80 – 95

Scanned with OKEN Scanner

Celuloza vegetală este prezentă în pereții celulari ai plantelor (figura IV.3) .

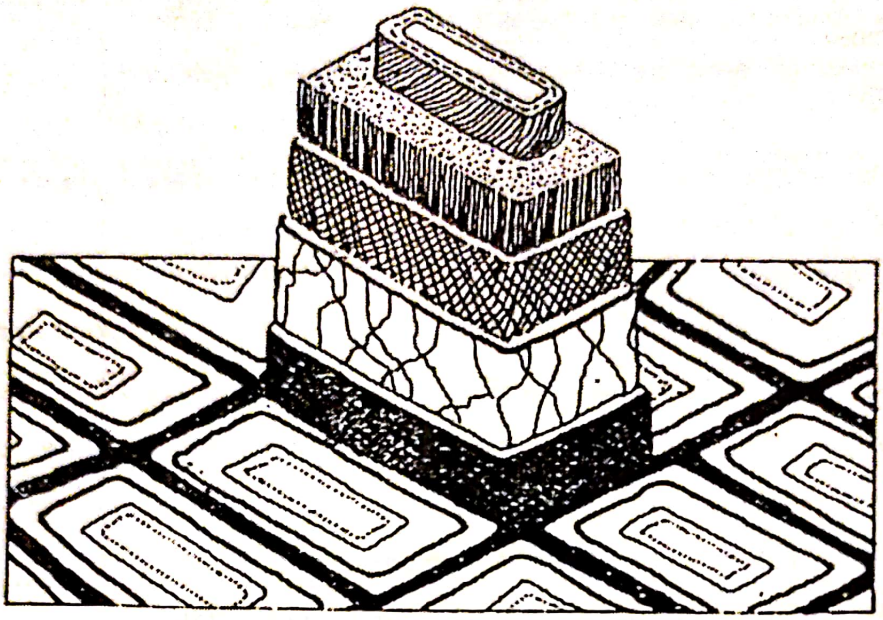
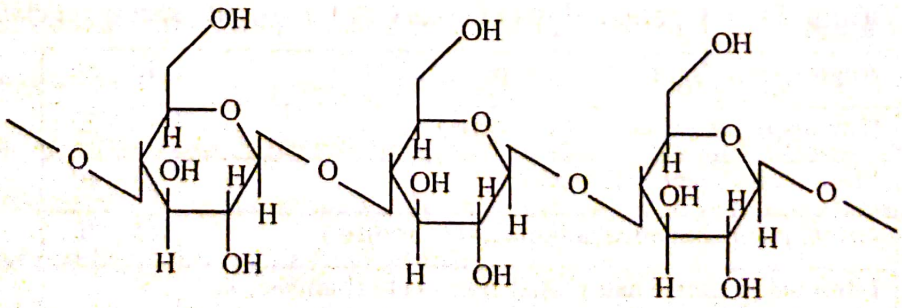


Figura IV. 3. Reprezentarea schematică a peretului celular al plantelor

În structura acestora se conturează două zone :

- peretele primar, care conține 30% celuloză și este format din microfile dispuse încrucișat;
- peretele secundar, cu un conținut de circa 90% celuloză , alcătuit, la rândul lui din trei straturi (exterior, median și interior).

Macromoleculele filiforme ale celulozei sunt constituite din unități structurale de anhidro –D – glucopiranoză , cu o configurație de tip scaun , unite prin legături 1,4- β – glucozidice :



Fiecare moleculă conține 3 grupări hidroxilice libere, cu reactivitate specifică alcoolilor, la atomii de carbon 2,3 și 6.

Scanned with OKEN Scanner

Caracteristicile fizice şi chimice ale celulozei sunt sistematizate în tabelul IV.6.

Tabelul IV.6. Caracterizarea fizico - chimică a celulozei

Proprietăţi fizice	**Proprietăţi chimice**
- Substanţă albă, fără gust şi fără miros; - Rezistenţă mecanică mare la rupere; - Insolubilitate completă în apă; -Dizolvantul clasic este soluţia amoniacală de hidroxid cupric, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, numită *cuproxam*; - Porozitate; - Higroscopicitate	o Reacţionează cu hidroxidul de sodiu sau de potasiu , în soluţie concentrată : $Cel - OH + (Na^+ + OH^-) \rightarrow Cel - O^-Na^+ + H_2O$ celuloză sodată o Se poate esterifica cu acizi anorganici (acid azotic, acid sulfuric, acid fosforic) şi organici (acidul acetic): $Cel - OH + HO - NO_2 \rightarrow Cel - O - NO_2 + H_2O$ nitrat de celuloză o Participă la reacţii de hidroliză acidă şi hidroliză enzimatică , al căror produs final este glucoza : $(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \rightarrow n\,C_6H_{12}O_6$ glucoză

Procesul de descompunere a celulozei din sol este catalizat de enzime celulazice extracelulare , prezente în stare liberă sau adsorbite pe coloizi. Degradarea este influenţată şi de unele microorganisme specializate (diferite specii de fungii şi bacterii) existente în sol şi decurge cu depolimerizarea celulozei până la unităţi individuale de glucoză :

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{\text{celulază}} C_6H_{20}O_{11} \xrightarrow{\text{celobiază}} C_6H_{12}O_6$$

celuloză — celobioză — glucoză

În funcţie de condiţiile specifice din mediul ambiant, glucoza astfel formată , suferă reacţii ulterioare de descompunere :

- aerobă

  $C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$ + energie

- anaerobă

  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$ + energie

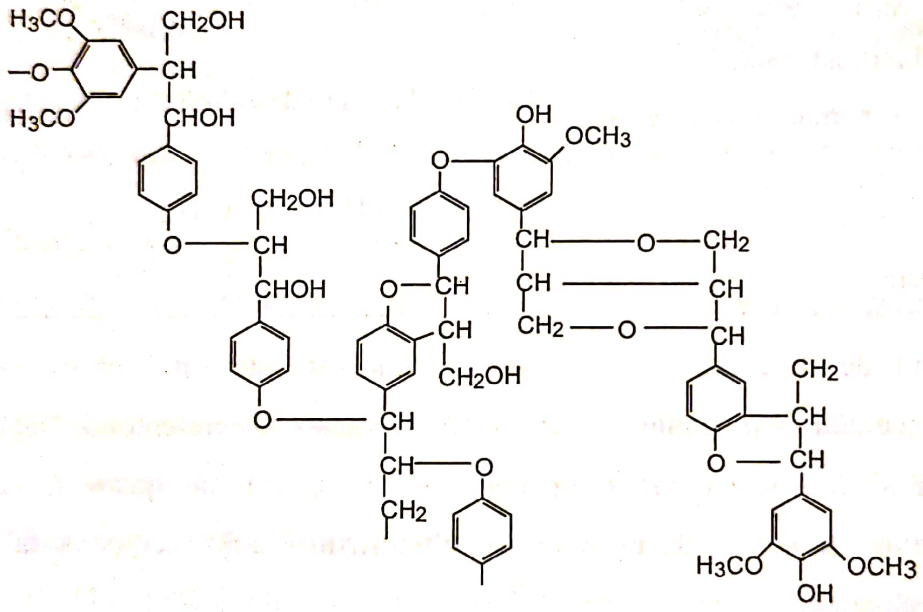
Scanned with OKEN Scanner

➢ ***Hemicelulozele,*** al doilea component al biomasei, din punct de vedere alabundenței, reprezintă un amestec complex de:

- pentozani (xilani, arabani) ;
- hexozani (manani , metil – pentozani) ;
- acid poliuronic ;
- pectine;
- gume vegetale.

Au comportare similară cu cea a celulozei , de care de deosebesc numai prin solubilitatea ușoară în soluții diluate de hidroxid de sodiu.

➢ ***Ligninele,*** componente ale resturilor vegetale pătrunse în sol, conțin polimeri amorfi cu structuri complexe, de tipul:



În ordinea abundenței în biomasa din sol , ligninele ocupă locul al treilea , după celuloză și hemiceluloze.

Se particularizează prin rezistența deosebită la degradare, care implică depolimerizarea ligninelor vegetale și scindarea ciclurilor fenolice.

Observație: Totodată, biomasa constituie o resursă regenerabilă. Valorificarea potențialului său vizează :

- biomasa agricolă ;
- biomasa chimizabilă (fitomasa), care include :
  - biomasa ligno – celulozică , alcătuită din plante lemnoase ;

Scanned with OKEN Scanner

- biomasa amidonoasă şi inulică ;
- biomasa acvatică ;
- biomasa rezultată ca deşeu agricol ;
- biomasa menajeră , utilizată în tehnologii de obţinere a biogazului.

Biomasa este utilizată ca:

- substrat în procesele de recuperare / decontaminare a apelor reziduale ;
- substrat sau mediu de cultură în procese de fermentaţie.

IV.1. 3.2. Humusul

Humusul este cea mai importantă componentă a materiei organice a solului. Humusul derivă din transformarea biologică, chimică şi biochimică a biomasei. Cele mai semnificative etape ale acestui proces sunt :

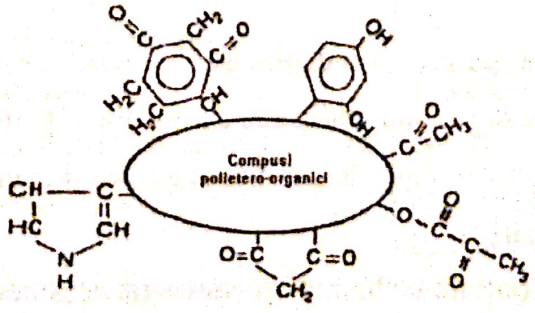
- descompunerea componentelor biomasei până la compuşi organici simpli;
- metabolizarea microbiană a compuşilor simpli generaţi în etapa precedentă ;
- ciclizarea C, H , N şi O între biomasa microbiană a solului şi materia organică a acestuia ;
- polimerizarea , prin intermediul unor microorganisme , a compuşilor formaţi prin ciclizare.

În componenţa humusului intră *biomolecule* şi *substanţe humice.*

➢ *Biomoleculele* reprezentative din humus corespund unor acizi carboxilici, amino – acizi , peptide şi carbohidraţi.

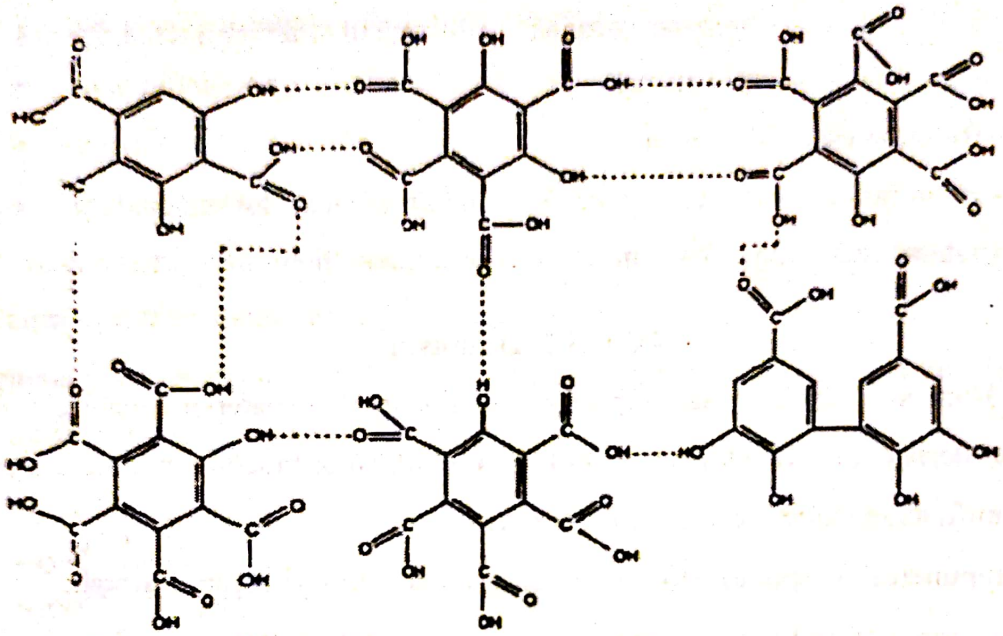
➢ *Substanţele humice* reprezintă materia organică protejată chimic. Datorită capacităţii lor de a adsorbi şi reţine apa, substanţele humice sporesc afinitatea solului pentru apă. Substanţele humice sunt formate din :

- <u>acizi humici</u> , a căror structură generală este :



Reprezintă cea mai studiată componentă a humusului şi conţin circa 50 % carbon, 40 % oxigen, 5% hidrogen, 3% azot şi sub 1% sulf (fosfor).

- acizii fulvici, cu structura generală :



Deşi se cunosc mai puţine date referitoare la acizii fulvici , se poate estima că în conţinutul lor , ponderea carbonului este mai mică , iar proporţiile de oxigen şi azot sunt mai mari decât cele corespunzătoare acizilor humici.

- humina , care spre deosebire de celelalte fracţiuni ale humusului , este insolubilă şi are un conţinut mai mic de azot. Se presupune că structura sa este foarte asemănătoare cu cea a acizilor humici.

Prin cumularea coloizilor anorganici (argile) cu humusul, se formează aşa – numitul complex argilo–humic, care constituie *complexul adsorbtiv al solului* (componenta coloidală organo – minerală) .

Datorită insolubilităţii în apă, humaţii de calciu şi magneziu (săruri ale acizilor care intră în alcătuirea humusului), se acumulează în sol şi favorizează stabilizarea structurii acestuia.

Funcţia principală pe care o îndeplineşte humusul, de rezervor de azot pentru nutriţia plantelor, se bazează pe mineralizarea sa, mediată de microorganisme, până la compuşi anorganici simpli. De fapt , în condiţii specifice de temperatură şi aeraţie, au loc următoarele transformări :

- oxidarea carbonului conţinut de humus şi conversia acestuia în dioxid de carbon;

Scanned with OKEN Scanner

- mineralizarea azotului prezent în componentele humusului până la amoniac.

Dioxidul de carbon astfel format măreşte proporţia fazei gazoase a solului . În anumite situaţii, prin dizolvarea în apă, dioxidul de carbon poate fi implicat în solubilizarea unor compuşi existenţi în sol.

Pe de altă parte, amoniacul rezultat din humus, devine, prin intermediul proceselor microbiologice, participant activ la ciclul azotului.

IV.2. PROPRIETĂŢILE SOLURILOR

Unitatea structurală de bază a solului este *granula.* Granula este o particulă de sol , care în condiţii specifice de mediu se caracterizează prin rezistenţă mecanică la dimensiuni minime.

Mărimea, forma şi dispunerea, uniformitatea şi compoziţia chimică a granulelor sunt factori decisivi în caracterizarea unui sol, a cărei abordare presupune trei componente :

- fizică ;
- chimică ;
- biologică.

Trebuie precizat că, datorită abilităţii adsorbante deosebite a componentei organo – minerale care intră în alcătuirea sa , caracteristica distinctivă a oricărui tip de sol este capacitatea de a reţine mecanic, fizic, chimic, fizico–chimic sau biologic, diferite particule , ioni şi microorganisme (tabelul IV.7.)

Tabelul IV.7. Capacitatea de reţinere – element definitoriu al solului

Tipul capacităţii de reţinere	Specii reţinute	Observaţii
Mecanică	Particule în suspensie al căror diametru este mai mare decât diametrul porilor solului	Este influenţată de structura, textura şi porozitatea solului.
Fizică	Substanţe gazoase ; Substanţe dispersate molecular în apă	Fenomenul care asigură reţinerea este de adsorbţie nepolară (pozitivă sau negativă) şi este determinat de tensiunea superficială de la suprafaţa

Scanned with OKEN Scanner

		granulelor de sol.
Biologică	Substanţe ; Elemente (azot, fosfor, potasiu)	Reţinerea are loc prin intermediul plantelor şi microorganismelor.
(continuare tabel IV.7.)		
Chimică	Ioni , cu excepţia celor de sodiu şi azotat , care nu dau combinaţii greu solubile.	Are la bază reacţii chimice, a căror desfăşurare determină imobilizarea substanţelor nutritive pentru plante.
Fizico-chimică	Cationi; Anioni	Procesul care stă la baza reţinerii este de adsorbţie polară şi decurge cu schimb de ioni între fazele solidă şi lichidă ale solului.

IV.2.1. PROPRIETĂŢI FIZICE

IV.2.1.1.Textura solului

Textura este oglinda alcătuirii granulometrice a unui sol.

Din punct de vedere al limitelor dimensionale, granulele care alcătuiesc un sol se clasifică în mai multe clase , prezentate în tabelul IV.8.

Tabelul IV.8. Clase texturale

Nr. crt.	Categoria	Limite dimensionale [mm]
1.	Argilă	0 – 0,002
2.	Praf	0,002 – 0,02
3.	Nisip fin	0,02 – 0,20
4.	Nisip mijlociu	0,2 – 0,50
5.	Nisip grosier	0,5 – 2,0
6.	Pietriş	2,0 – 20
7.	Bolovăniş	20 – 200

Textura se exprimă prin ponderea masică procentuală a argilei, prafului, nisipului, pietrişului şi bolovănişului în componenţa unui sol. Caracterizarea texturală se face pe baza fracţiunii granulometrice predominante. De exemplu , dacă în amestec intră 15 % argilă , 65 % nisip şi 20 % pietriş , solul este considerat nisipos.

Scanned with OKEN Scanner

Deosebit de sugestive sunt curbele granulometrice (figura IV.4.) , obținute prin analize specifice de laborator.

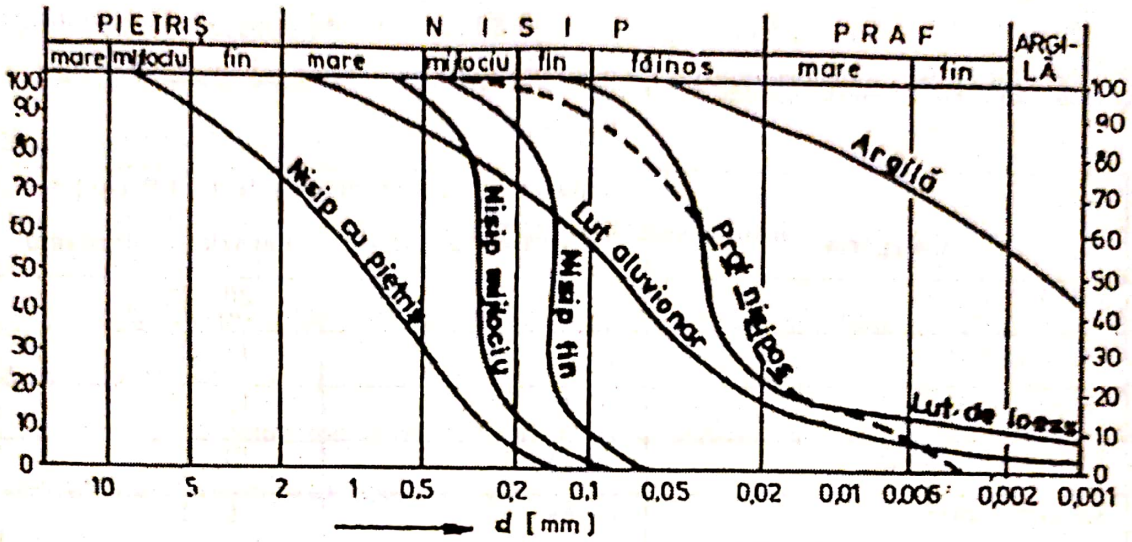


Figura IV.4 . Curbe granulometrice tipice pentru categorii reprezentative de sol

Textura este în strânsă corelație cu porozitatea solului.

IV.2.1.2. Porozitatea solului

Sub influența umidității sau a unei forțe de intensitate medie, din sol se desprind agregate (fragmente), de diferite forme şi dimensiuni. Spațiile libere dintre agregatele structurale şi din interiorul acestora formează *porii* solului.

Porozitatea solului se defineşte prin volumul total al porilor săi. În funcție de modul de exprimare , se diferențiază :

- porozitatea absolută (totală), definită ca raportul dintre volumul total al porilor din sol şi volumul total al acestuia ;
- porozitatea drenantă dată de volumul porilor mai mari de 50 μ. prin acest spațiu , ocupat , de regulă , de aer , se scurge excesul de apă din sol.

Porozitatea diferă de la un tip de sol la altul (tabelul IV.9.) în funcție de :

- natura şi mărimea particulelor primare solide ;
- textură ;

Scanned with OKEN Scanner

- natura materiei organice existente ;
- condiţiile de drenaj ;
- activitatea biologică.

Tabelul IV.9. Valori orientative ale porozităţii principalelor soluri agricole din România

Categoria	Valori medii pe adâncimea de 0 – 100 cm [%]	
	Porozitatea absolută	Porozitatea drenantă
Soluri bălane	50 – 54	20 – 26
Cernoziomuri	46 – 53	14 – 23
Soluri cenuşii	44 – 48	12 – 18
Soluri brun – roşcate	44 – 48	10 – 16
Soluri podzolice	48 – 52	6 - 12
Soluri nisipoase	48 – 52	32 – 38
Soluri aluviale şi lăcovişti drenate cu textură :		
a) grosieră	-	23 – 33
b) mijlocie	48 – 52	12 - 25
c) fină	48 – 52	9 - 19

Cu cât este mai ridicată porozitatea , cu atât solul poate înmagazina o cantitate mai mare de apă.

Dimensiunea medie a porilor este în strânsă corelaţie cu permeabilitatea solului, respectiv cu viteza cu care în straturile sale inferioare penetrează apa şi aerul .

IV.2.1.3. Densitatea solului

Definită ca masa unităţii de volum a fazei solide, densitatea unui sol are valori cu atât mai mari cu cât proporţia componenţilor minerali care intră în alcătuirea sa este mai ridicată.

Caracterizarea unui sol se face pe baza *densităţii specifice* şi a *densităţii aparente :*

Scanned with OKEN Scanner

➢ *Densitatea specifică* exprimă numai densitatea particulelor de sol. În medie, densitatea specifică a unui sol este de 2,65 g / cm^3 .

➢ În exprimarea *densității aparente* se iau în considerație atât particulele individuale, cât și spațiul porilor. Densitatea aparentă reprezintă raportul dintre masa solului complet uscat și volumul total de probă recoltată în structură naturală.

Densitatea aparentă a solului descrie gradul său de afânare (compactare) și atinge valori medii de 1,3 g / cm^3.

IV.2.1.4. Permeabilitatea solului

Este proprietatea solului de a permite circulația fluidelor prin golurile particulelor solide.

Pe baza valorilor acestei caracteristici, solurile se grupează în clase de permeabilitate , definite în tabelul IV.10.

Tabelul IV.10. Permeabilitatea solurilor

NR. CRT.	FRACȚIUNEA GRANULOMETRICĂ	PERMEABILITATE K_F [M / S]	CLASA DE PERMEABILITATE
1.	Argilă 0 – 0,002 mm	‹ 10^{-9}	Soluri impermeabile
2.	Praf 0,002 – 0,02 mm	‹ 10^{-7}	Soluri foarte puțin permeabile
3.	Nisip fin 0,02 – 0,2 mm	‹ 10^{-4}	Soluri puțin permeabile
4.	Nisip mijlociu 0,2– 0,5 mm	‹ 10^{-3}	Soluri cu o permeabilitate satisfăcătoare
5.	Nisip grosier 0,5 – 2 mm	‹ 10^{-2}	Soluri permeabile
6.	Pietriș 2 – 20 mm	‹ 1	Soluri cu o permeabilitate bună
7.	Bolovăniș 20 – 200 mm	‹ 10	Soluri foarte permeabile

În funcție de natura fluidului implicat , solul prezintă:

- permeabilitate pentru apă , dependentă de porozitatea solului ;
- permeabilitate pentru aer , în strânsă corelație cu textura solului.

Permeabilitatea pentru apă caracterizează abilitatea solului în pătrunderea , circulația și reținerea apei.

Scanned with OKEN Scanner

Conform descrierii lui Hofmann , din punct de vedere al fenomenelor care se produc la contactul nemijlocit cu apa, în structura stratificată a unui sol se disting 4 zone :

- zona de evaporare a apei , corespunzătoare stratului de la suprafaţa solului în care se manifestă pregnant influenţa variaţiilor de temperatură ale atmosferei ;
- zona de filtrare , caracterizată prin procesele de reţinere a unor impurităţi din apele (eventual poluate) care o străbat ;
- zona de capilaritate , diferenţiată prin starea permanentă de îmbibare , generată de ridicarea apei subterane prin porii solului ;
- zona propriu – zisă (purtătoare) de apă – pânza de apă freatică. Prezintă grosime variabilă şi este urmată de un strat de sol impermeabil.

Permeabilitatea pentru apă este invers proporţională cu porozitatea solului. Astfel :

- solurile cu porozitate ridicată reţin apa care le străbate cu dificultate , având o permeabilitate extrem de redusă. Pe suprafaţa solurilor impermeabile sau foarte puţin permeabile se acumulează apă stagnantă, fapt care influenţează negativ salubritatea lor.
- solurile puţin poroase au o permeabilitate mare pentru apa , care trece cu uşurinţă prin ele. Aceste soluri sunt ineficiente din punct de vedere al protecţiei apelor subterane.

Permeabilitatea solurilor pentru apă şi, implicit conţinutul lor de apă, au deosebită importanţă în :

- formarea şi acumularea rezervelor de ape subterane;
- creşterea şi dezvoltarea vegetaţiei ;
- întreţinerea unor procese biochimice şi biologice din sol.

Principalele *procese* responsabile de *diminuarea conţinutului de apă din sol* sunt :

- evaporarea – trecerea unei fracţiuni de apă din sol în stare de vapori, la creşterea temperaturii ;
- transpiraţia - pierderea unei părţi a apei solului, în atmosferă, prin intervenţia plantelor ;

Scanned with OKEN Scanner

- drenajul – scurgerea apei din sol spre :
  - profunzimea acestuia (drenaj intern);
  - suprafața terenurilor înclinate (drenaj extern).

Permeabilitatea pentru aer reflectă cantitatea și compoziția aerului care circulă printr-un sol.

Asupra permeabilității pentru aer își pune amprenta textura solului. Cu cât particulele care intră în constituția sa sunt mai mari, cu atât permeabilitatea solului pentru aer este mai ridicată.

Conținutul de aer din sol este dependent de presiunea atmosferică și de cantitatea și mișcarea apelor subterane.

Compoziția aerului teluric depinde de schimbul său continuu de gaze cu aerul atmosferic. La rândul lui ,procesul de schimb de gaze dintre aerul din sol și cel din atmosferă este influențat predominant de valorile temperaturii și ale presiunii la suprafața solului.

Determinat de intensitatea proceselor biologice de degradare a materiei organice din sol, gradul de salubritate al solului poate fi caracterizat pe baza permeabilității pentru aer. De exemplu, cu cât într-un sol a penetrat o cantitate mai mare de aer a cărui compoziție este cât mai apropiată de cea a aerului atmosferic, cu atât procesele de biodegradare sunt mai intense iar solul este mai curat.

Prin structura lor, solurile cu porozități înalte, care favorizează substituirea aerului din sol cu apă , se particularizează printr-un grad foarte redus de salubritate.

IV.2.1.5.Capilaritatea solului

Capilaritatea descrie însușirea solului, care, datorită structurii sale poroase, oferă apei subterane posibilitatea ascensiunii către straturile superficiale.

Ascensiunea capilară a apei este semnificativă numai în solurile foarte puțin permeabile.

Înălțimea până la care se ridică apa subterană variază direct proporțional cu porozitatea solului , astfel încât :

- în solurile cu porozitate mare , cum sunt cele argiloase , apa urcă , într-un interval de timp relativ lung , până la o adâncime medie de 1,5 – 2 m;

Scanned with OKEN Scanner

- în solurile nisipoase , care au porozitate mică , apa se ridică , în câteva minute , până la circa 0,3 – 0,5 m.

Capilaritatea solurilor are impact major asupra :

- asigurării alimentării rădăcinilor plantelor ;
- poluării pânzelor freatice ;
- salubrității construcțiilor.

IV.2.1.6. Selectivitatea solului

Selectivitatea, una dintre cele mai importante caracteristici calitative ale solului, este expresia capacității sale de reținere diferențiată a unor particule, ioni, microorganisme (tabelul IV.7.).

Gradul de selectivitate este puternic influențat de permeabilitatea solului. În cazul solurilor puțin permeabile , care favorizează desfășurarea proceselor de reținere a impurităților , selectivitatea este apreciabilă.

Importanța selectivității unui sol este legată, în special, de asigurarea nealterării calităților apelor subterane.

IV.2.1.7.Temperatura solului

Temperatura solului este dependentă de structura sa mecanică, precum şi de natura şi compoziția sa chimică.

Principalele surse de încălzire a solului sunt :

- căldura solară ;
- căldura provenită de la masa incandescentă din centrul Pământului ;
- căldura degajată din procesele biochimice exogene care se produc în sol.

În general, solul este rău conducător de căldură. Diferențele majore dintre valorile conductibilității termice corespunzătoare diferitelor tipuri de sol sunt dictate, în special, de granulometria şi umiditatea lor.

Solurile în a căror alcătuire intră granule mari (compacte) se încălzesc rapid şi pierd uşor căldura înmagazinată, astfel încât conductibilitatea termică este semnificativă. Pe de altă parte, solurile cu granule fine şi umede, care se încălzesc greu şi se răcesc uşor, stochează căldura un timp mai îndelungat.

În păstrarea căldurii este deosebit de importantă şi culoarea solului :

Scanned with OKEN Scanner

- solurile nisipoase, de culoare deschisă reflectă cea mai mare parte a radiațiilor solare;
- solurile închise la culoare, de tipul cernoziomului, reţin radiaţiile calorice si sunt mult mai propice pentru evoluţia proceselor biologice.

Valorile mici ale conductibilităţii termice sunt asociate şi cu întârzierea cu care solul înregistrează variaţiile diurne sau sezoniere ale temperaturii atmosferice. Astfel, temperatura maximă constatată la suprafaţa solului la ora 13.00, se înregistrează la o adâncime de 0,05 m abia la ora 17.00. De asemenea, dacă la suprafaţa solului temperatura minimă se înregistrează în luna ianuarie , la o adâncime de 1 m, aceasta se observă în luna februarie, la 2 – 3 m adâncime în luna martie şi la 7 – 8 m în luna mai. La adâncimi de peste 8 m , variaţiile sezoniere ale temperaturii nu se mai resimt . La peste 30 m ,se înregistrează o creştere a temperaturii cu aproximativ 1^0C la 35 cm adâncime.

Temperatura solului exercită influenţe majore asupra :

- climatului propriu diferitelor zone geografice ;
- dezvoltării vegetaţiei ;
- proceselor biologice şi biochimice din sol ;
- întreţinerii vieţii diverselor organisme (bacterii, protozoare , larve de insecte) ;
- protecţiei diferitelor instalaţii (rezervoare de apă, conducte de apă şi canalizare , conducte de gaze etc.) faţă de variaţiile de temperatură ale atmosferei ;
- păstrării şi conservării unor alimente (prin reducerea variaţiilor termice exterioare).

IV.2.2. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Activitatea chimică a solului se concretizează în participarea componenţilor săi minerali şi organici la următoarele tipuri de reacţii :

- de schimb ionic ;
- acido – bazice ;
- redox.

Scanned with OKEN Scanner

IV.2.2.1.Reacţii de schimb ionic

Una dintre cele mai importante funcţii chimice ale solului este cea de *schimbător de ioni.* Astfel, între faza solidă şi faza lichidă a unui sol se desfăşoară reacţii de schimb de ioni, guvernate de stoechiometrie, selectivitate şi electroneutralitate. În funcţie de natura ionilor implicaţi , aceste reacţii pot decurge cu :

- schimb de cationi ;
- schimb de anioni.

IV.2.2.1.1. Reacţii de schimb cationic

Mecanismul prin care cationii adsorbiţi pe coloizii solului sunt înlocuiţi cu o cantitate echivalentă de ioni pozitivi din soluţia interstiţială poate fi exemplificat prin echilibrul :

$$Sol\,]Na^+ + K^+ \leftrightharpoons Sol\,]K^+ + Na^+$$

Procesele de schimb cationic joacă un rol esenţial în asigurarea fertilităţii solului.

Principalii ioni pozitivi participanţi la aceste procese din sol sunt aşa – numiţii cationi bazici : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+.

Atât suprafeţele particulelor coloidale de argilă, cât şi cele ale materiei organice a solului pot acţiona ca schimbători de cationi. Totuşi , se impune evidenţierea faptului că activitatea de schimb cationic a materiei organice şi în special a *humusului* este mult mai intensă decât cea a componentei minerale.

Această comportare este descrisă prin intermediul *capacităţii totale de adsorbţie cu schimb cationic* a unui sol. Capacitatea totală de schimb cationic reprezintă cantitatea maximă de cationi , exprimată în miliechvalenţi – gram (milivali), pe care o probă de 100 g sol uscat este capabilă să o schimbe cu ioni pozitivi din soluţia solului.

Capacitatea de schimb cationic este în strânsă corelaţie cu eficacitatea cu care un sol îşi manifestă rolul de rezervă de nutrienţi esenţiali pentru creşterea şi dezvoltarea plantelor. De exemplu, dintr-un sol se poate reţine, pe rădăcinile plantelor, o cantitate de ioni de calciu cu atât mai mare cu cât solul respectiv are o capacitate mai ridicată de a schimba cationii Ca^{2+} din constituţia sa cu ioni de hidrogen din apa carbonatată care-l străbate :

Scanned with OKEN Scanner

$$Sol\,]Ca^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Sol\,](H^+)_2 + Ca^{2+}\ (\text{rădăcină}) + 2HCO_3^-$$

Valorile capacității totale de schimb cationic variază în limite foarte largi , în funcție de condițiile specifice din sol. Între acestea, hotărâtoare sunt gradul de dispersie a coloizilor care trebuie să fie cât mai avansat şi pH –ul solului pentru care se impun valori cât mai mari.

Principalele tipuri de sol din România au valori orientative ale capacității totale de schimb cationic cuprinse între 5 – 100 milivali / 100 g sol uscat (la 105 ^{0}C).

IV.2.2.1.2. Reacții de schimb anionic

Spre deosebire de reacțiile de schimb cationic din sol, cele în care sunt implicați ioni încărcați negativ nu sunt la fel de bine definite.

Datele existente până în prezent oferă informații care atestă selectivitatea mult mai pronunțată a schimbului anionic din sol în comparație cu cel cationic. Afinitatea complexului argilo – humic al unui sol la reținerea anionilor variază în ordinea :

$$Cl^- \approx NO_3^- \lessdot SO_4^{2-} \lessdot\lessdot PO_4^{3-} \lessdot SiO_4^{2-} \lessdot OH^-$$

Pentru nutriția plantelor ,în care fosforul are un rol esențial , sunt deosebit de importante procesele de schimb de anioni fosforici : HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, care decurg cu formarea unor compuşi greu solubili sau insolubili .Astfel , de exemplu , prin reținerea ionilor HPO_4^{2-}, prin schimb anionic pe suprafața unor particule coloidale, cu eliberarea concomitentă în soluția solului a unei cantități echivalente de sarcini negative

$$\begin{array}{lll} \text{▒}\,O & & \text{▒}\,O \\ \text{▒}\,| & & \text{▒}\,| \\ \text{▒}M{-}OH^- + HPO_4^{2-} & \rightarrow & \text{▒}M - OPO_3H^{2-} + OH^- \end{array}$$

se constituie o rezervă cu disponibilitate permanentă pentru plante.

Capacitatea totală de adsorbție cu schimb anionic reprezintă numai 1 – 5 % din mărimea capacității de schimb cationic. Ea este direct proporțională cu proporția de aluminiu şi fier din complexul adsorbtiv al solului şi invers proporțională cu pH – ul acestuia.

IV.2.2.2.Reacții de retrogradare

Sunt reacții care decurg cu diminuarea solubilității şi a gradului de asimilare a substanțelor nutritive pentru plante. De exemplu, în solurile în al căror complex adsorbtiv este predominantă prezența cationilor Ca^{2+}, Mg^{2+} şi K^+ (soluri saturate) , se poate produce următoarea reacție de retrogradare :

Scanned with OKEN Scanner

$$Sol\,]Ca_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons Sol\,]H_2Ca + 2CaHPO_4$$

uşor solubil
uşor asimilabil

mai greu solubil
mai greu asimilabil

Efectul major al acestor reacţii este de sărăcire a fazei lichide a solului în diferite elemente uşor asimilabile , introduse sub formă de îngrăşăminte.

Reacţiile de retrogradare sunt definitorii pentru *capacitatea de reţinere chimică* (adsorbţie chimică sau chemosorbţie) , specifică fiecărui tip de sol.

IV.2.2.3.Caracterizare acido – bazică

Caracterul acid sau bazic al unui sol este un indicator al concentraţiei ionilor de hidrogen din soluţia solului.

În funcţie de starea liberă sau adsorbită în care se găsesc ionii care se iau ca referinţă, gradul de aciditate al unui sol se poate exprima sub mai multe forme, definite în tabelul IV.11.

Tabelul IV.11. Forme de aciditate a solurilor

Forma	**Factorul generator**	**Sistemul caracteristic de echilibru**
Aciditatea actuală (activă)	Ionii de hidrogen existenţi în stare liberă în soluţia solului	sol - apă distilată
Aciditatea potenţială	Ionii de hidrogen şi cationii divalenţi şi trivalenţi (Al^{3+}) reţinuţi de sistemul coloidal al solului :	
- *de schimb*	- prin interacţiuni slabe	sol - soluţie de *clorură de potasiu* (KCl), *clorură de sodiu* (NaCl) sau *clorură de calciu* ($CaCl_2$)
- *hidrolitică*	- mai puternic	sol - soluţie de *acetat de sodiu* (CH_3COONa)

Cea mai uzuală formă de estimare a caracterului acido – bazic al unui sol este cea de pH. Deoarece , determinărilor experimentale se supun , de fapt, sisteme sol – apă în echilibru, între pH – ul unei soluţii şi pH – ul unui sol există diferenţe

Scanned with OKEN Scanner

semnificative. Astfel, de exemplu, o valoare de pH de 3,5 caracterizează un sol extrem de acid, în timp ce solul cu pH 11 este extrem de alcalin.

Solurile îşi pot păstra nealterate trăsăturile structurale caracteristice şi îşi pot exercita, în condiţii optime, funcţiile vitale în susţinerea creşterii şi dezvoltării plantelor, numai dacă sunt neutre sau slab acide , ceea ce corespunde unor valori de pH situate în intervalul 5,5 – 6,5.

La valori ale pH – ului soluţiei solului în afara limitelor acestui domeniu, apar inconveniente majore, prezentate în tabelul IV.12., alături de posibilităţile de atenuare a caracterului acido – bazic dominant.

Tabelul IV.12. Caracterizarea solurilor acide şi alcaline

pH-ul solului	**Caracteristici definitorii**	**Modalităţi de ajustare a pH – ului**
PUTERNIC ACID	• activităţi microbiene reduse ; • apariţia conţinuturilor toxice de aluminiu (mobil) solubil ; • solubilizarea materiei organice; • grad ridicat de absorbţie a metalelor grele (în special a cadmiului) în plante	- Adăugarea de carbonat de calciu: Sol $](H^+)_2 + CaCO_3 \rightarrow$ Sol $]Ca^{2+} +$ $CO_2 + H_2O$
PUTERNIC ALCALIN	o mobilitate redusă a microelementelor şi a metalelor grele (cu excepţia molibdenului) ; o cantităţi insuficiente de fosfor, fier, zinc sau mangan.	- Tratarea solului cu sulfat de fier (sau aluminiu), a cărui hidroliză decurge cu generarea de acid sulfuric: $2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$ (s) $+ 6H^+ + 3SO_4^{2-}$ - Adăugarea de sulf , care este oxidat la acid sulfuric , în reacţii mediate de bacterii: $S + 3/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$

pH – ul soluţiei solului este influenţat de numeroase procese chimice , între care determinante sunt :

- disocierea acidului carbonic ;

Scanned with OKEN Scanner

- reacţiile de alterare a unor minerale din sol ;
- reacţiile acido – bazice ale humusului ;
- nitrificarea ionilor de amoniu proveniţi din îngrăşăminte .

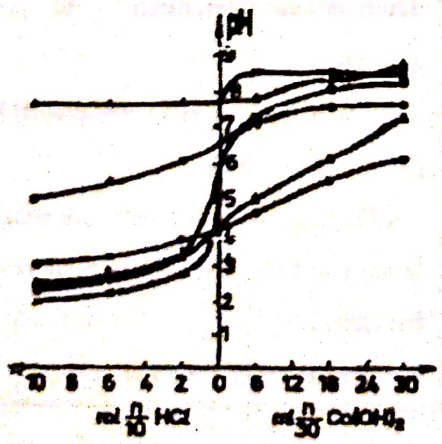
IV.2.2.4.Capacitatea de tamponare

Solul are abilitatea de a funcţiona ca regulator al unor concentraţii ionice. Această acţiune este descrisă prin *capacitatea de tamponare*, care caracterizează puterea cu care un sol se opune modificărilor semnificative ale concentraţiilor unor ioni: H^+ , K^+ , Ca^{2+} , PO_4^{3-} etc.

Mecanismul prin care un sol asigură menţinerea relativ constantă a unor concentraţii cationice sau anionice se bazează pe abilitatea solului de a funcţiona ca schimbător de ioni .

Capacitatea de tamponare a solurilor depinde de proporţia şi compoziţia complexului coloidal şi de natura ionului de schimb. Aceste dependenţe pot fi descrise astfel :

- capacitatea de tamponare este cu atât mai accentuată cu cât solul conţine o cantitate mai mare de coloizi, în a căror compoziţie predomină argila montmorillonitică şi humusul. De exemplu, solurile nisipoase , lipsite de coloizi nu pot acţiona ca sisteme tampon ;
- preponderenţa ionilor H^+ sau Al^{3+} intensifică acţiunea de tamponare în mediu alcalin, iar cea a cationilor Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} influenţează favorabil capacitatea de tamponare în domeniul acid.



Capacitatea de tamponare acido – bazică defineşte caracteristica solului de a se opune variaţiilor de pH. Pentru evaluarea ei, se utilizează curbele de tamponare acido –bazică (figura IV.5.), obţinute experimental prin monitorizarea modificărilor de pH în funcţie de volumul de soluţie de acid (HCl) sau de bază ($Ca(OH)_2$) adăugat.

Figura IV.5. Curbe de tamponare acido – bazică reprezentative pentru soluri exploatate în scopuri agricole şi forestiere

Curbele de tamponare a pH – ului din figura IV.5. pot fi interpretate astfel:

Variațiile valorilor de pH pe curba de tamponare	Caracteristice pentru solurile a căror capacitate de tamponare este :
Mici , treptate	Ridicată
Bruşte	Redusă

Capacitatea de tamponare este rezultatul acțiunii coroborate a unei serii de factori, sistematizați în tabelul IV.13. Dintre aceştia, prioritară este contribuția factorilor corelați cu *humusul.*

Tabelul IV.13. Factorii care influențează capacitatea de tamponare a solului pentru pH

Factorul de tamponare	Mecanismul de acțiune
Suprafețele puternic adsorbante ale particulelor coloidale	Sol $]Ca^{2+} + (2H^+ + SO_4^{2-}) \rightleftharpoons$ Sol $](H^+)_2 + CaSO_4$ Sol $]H^+ + (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons$ Sol $]Na^+ + H_2O$
Conținutul de substanțe de natură proteică (aminoacizi) din humus	$2R-\underset{\underset{COO^-H^+}{\vert}}{\overset{\overset{NH_2}{\vert}}{C}}-H + (2K^+ + CO_3^{2-}) \rightleftharpoons 2\,R-\underset{\underset{COO^-K^+}{\vert}}{\overset{\overset{NH_2}{\vert}}{C}}-H + CO_2 + H_2O$
Prezența acizilor slabi şi a sărurilor lor: $H_2CO_3 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$ $H_3PO_4 - H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ acizi humici – humați	$(Ca^{2+} + 2HCO_3^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) \rightleftharpoons CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$, $(Ca^{2+} + 2HCO_3^-) + (Ca^{2+} + 2OH^-) \rightleftharpoons 2CaCO_3 + 2H_2O$
Compuşi care au caracter amfoter ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, acizi humici)	Substanțele amfotere , $R(OH)_n$, disociază : - acid , în cazul în care pH – ul mediului tinde să devină alcalin : $R(OH)_n \rightleftharpoons H_{n-1}RO_n + H^+$ - alcalin , dacă reacția mediului este acidă : $R(OH)_n \rightleftharpoons R(OH)_{n-1}^- + OH^-$

Scanned with OKEN Scanner

IV.2.2.5. Reacţii redox

Elementele din compoziţia solului au o capacitate deosebită de modificare a stărilor de oxidare, prin procese de oxido – reducere permanente, de importanţă vitală pentru reglarea sistemului nutritiv al plantelor.

În sol se produc atât reacţii redox reversibile (oxidarea şi reducerea fierului, oxidarea şi reducerea manganului) cât şi procese ireversibile cum sunt cele de oxidare a materiei organice.

Potenţialul redox, definit prin relaţia lui Nernst, înregistrează, la 25 ^{0}C, pentru reacţiile de oxido- reducere reprezentative ale componenţilor anorganici din sol, următoarele valori caracteristice, în mV :

- 930 pentru reducerea oxigenului la pH = 5 şi 820 la pH=7;
- 530 sau 420, dacă reducerea NO_3^- se desfăşoară la pH=5 şi respectiv pH=7;
- 640, în cazul în care reacţia $MnO_2 + 2e^- + 4H^+ \leftrightharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$ are loc la pH= 5 şi respectiv 410 la pH = 7;
- 170, dacă procesul $Fe(OH)_3 + 1e^- + 3H^+ \leftrightharpoons Fe^{2+} + 3H_2O$ se produce la pH=5 , iar la pH =7, −180;
- − 70 (pH = 5) şi respectiv −220(pH = 7), pentru reducerea SO_4^{2-} la S^{2-} ($SO_4^{2-} + 8\tilde{e} + 10H^+ \leftrightharpoons H_2S + 4H_2O$) ;
- − 120 , în cazul în care reducerea CO_2 la CH_4 se desfăşoară la pH =5 şi −240 la pH =7;
- − 295 (pH = 5) şi − 413 (pH =7) pentru producerea hidrogenului.

Desfăşurarea acestor reacţii de oxido – reducere în sol are un impact deosebit asupra :

- proceselor de formare a solului ;
- fertilităţii solului ;
- ritmului de bioacumulare ;
- compoziţiei humusului ;
- toxicităţii solului ;
- conţinutului de azot, care se poate reduce drastic datorită pierderii sale în atmosferă.

Scanned with OKEN Scanner

IV.2.3. ACTIVITATEA BIOLOGICĂ

Acțiunile biologice sunt determinate de fauna și microorganismele din sol .

Într-un sol productiv , totalitatea organismelor vii poate să ajungă până la 11–12 tone/hectar. Conform altor estimări, într-un gram de sol productiv pot exista circa 7 – 8 miliarde de bacterii.

Fauna din sol este implicată în :

- fragmentarea fină a materiilor vegetale ;
- afânarea și aerarea solului ;
- implicarea , într-o măsură mai redusă , în procesul de formare a humusului.

Microorganismele din sol (bacterii , protozoare , larve de insecte etc.) au atât un rol sanogen în autopurificarea solului cât și patogen în transmiterea diferitelor maladii epidemice .

În cadrul acțiunilor multiple exercitate de microorganisme, prioritară este *activitatea enzimatic,* a cărei influență se manifestă asupra tuturor elementelor solului.

Degradarea enzimatică a materiilor organice din sol (inclusiv poluanți organici) se desfăşoară în cadrul proceselor vitale elementare ale bacteriilor. În prima fază a degradării (figura IV.6.), particulele de materiale organice sunt adsorbite la suprafața bacteriilor care secretă enzimele. În cazul în care substanțele organice sunt apte să treacă prin pasajul membranei celulare , ele ajung în interiorul bacteriilor unde sunt metabolizate cu ajutorul enzimelor interioare – *endoenzime.* Dacă nu pot străbate membrana celulară intervin *exoenzimele* – enzimele secretate tot de bacterii , dar care sunt eliminate în afara celulei. Exoenzimele catalizează descompunerea substanțelor organice din particula adsorbită, până la forme chimice particularizate prin capacitatea de a străbate membrana celulară. După această etapă , formele chimice respective se supun acțiunii endoenzimelor, care le degradează în scopul obținerii de materiale utilizabile în sinteza organică celulară sau al furnizării de energie necesară proceselor metabolice.

Scanned with OKEN Scanner

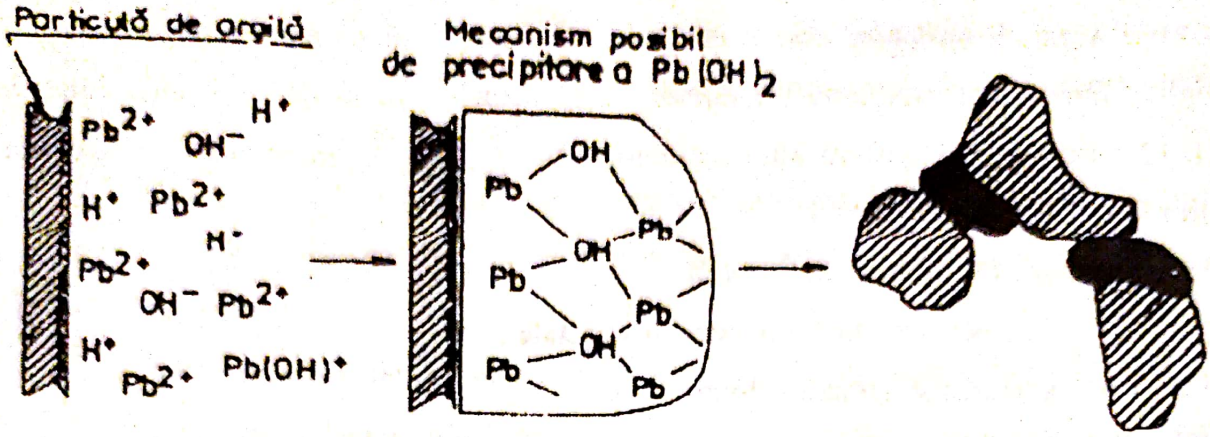


Figura IV.6 . Degradarea substanţelor organice de către bacterii

Trebuie precizat că, deşi marea majoritate a organismelor vii din sol au o acţiune generală pozitivă , există şi unele dăunătoare pentru fertilitatea şi productivitatea solului.

IV.3. POLUAREA SOLURILOR

IV.3.1. PARTICULARITĂŢILE POLUĂRII SOLURILOR

Poluarea solului reprezintă modificarea echilibrului natural al constituenţilor săi, cauzată de introducerea unor substanţe sau energii potenţial dăunătoare pentru organismele vii , bunurile materiale şi utilizarea sa raţională..

Principalele cauze ale poluării solurilor sunt :

- descărcarea pe sol de reziduuri solide menajere provenite din gospodării, de pe străzi, din pieţe agroalimentare etc., precum şi deversarea de ape reziduale menajere, în scopul epurării lor sau fertilizării culturilor agricole. Utilizarea nămolurilor rezultate prin epurarea apelor reziduale urbane în agricultură sau depozitarea lor la suprafaţa solului poate, de asemenea, determina poluarea acestora. Nocivitatea reziduurilor solide şi lichide constă, în special, în conţinutul lor organic putrescibil, în germeni patogeni , virusuri şi paraziţi intestinali.
- tratarea terenurilor agricole cu substanţe chimice, în scopul fertilizării lor sau a combaterii dăunătorilor. Dacă aceste substanţe se folosesc în mod iraţional sau în

Scanned with OKEN Scanner

exces, poate rezulta o poluare accentuată a solului, care se transferă şi produselor alimentare, aerului , surselor de apă.

▪ descărcarea pe sol de reziduuri (solide sau semisolide) provenite din activităţi industriale şi care conţin substanţe nocive sau toxice. Prin infiltrarea lor în sol se poate produce poluarea apelor subterane, sau prin spălarea lor de către apele meteorice se pot impurifica apele de suprafaţă din apropiere.

De remarcat că solul poate fi contaminat şi în mod natural, fie prin prezenţa excesivă a unor microelemente (cum ar fi de exemplu seleniul) generatoare de intoxicaţii în regnul animal, fie prin prezenţa unor plante direct otrăvitoare sau care conţin produşi, a căror introducere în lanţul alimentar se soldează cu efecte vătămătoare la animale (unele substanţe cu acţiune fitodinamică).

Sursele de poluare a solului pot fi :

- *directe* - deversări de reziduuri pe terenuri urbane sau rurale, îngrăşămintele şi pesticidele aruncate pe terenurile agricole etc. ;
- *indirecte* - depunerea agenţilor poluanţi evacuaţi iniţial în atmosferă, apa ploilor contaminate cu agenţi poluanţi „spălaţi" din atmosfera contaminată, transportul agenţilor poluanţi, de pe un loc pe altul, prin vânt, infiltrarea prin sol a apelor impurificate.

Formele caracteristice de poluare a solului pot fi clasificate pe baza criteriilor sistematizate în tabelul IV.14.

Tabelul IV.14. Clasificarea poluării solurilor

Criteriul	Forme de poluare	Descriere
Natura agenţilor poluanţi	Fizică - termică - radioactivă	- Este generată de reziduuri cu temperaturi extreme - Este cauzată de praful radioactiv rezultat din exploziile nucleare sau din deşeurile radioactive lichide sau solide depozitate incorect
	Chimică	Poluare cu : - substanţe minerale (acizi , baze ,cloruri, nitraţi , metale grele etc.) - substanţe organice naturale şi sintetice
	Biologică	Poluare cu germeni patogeni : microorganisme, virusuri şi bacterii

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel IV.14.)		
Originea sa	Punctiformă (locală)	Este datorată deversării şi depozitării necontrolate a unor substanţe poluatoare, precum şi exploatării defectuoase a instalaţiilor de extracţie a apelor subterane, pe un spaţiu relativ redus.
	Liniară	Se manifestă de-a lungul şoselelor , căilor ferate , cursurilor de apă , canalelor de evacuare a apelor uzate ,etc.
	Difuză	Rezultă în urma aplicării îngrăşămintelor şi produselor fitosanitare , prin poluarea masivă a atmosferei etc.
Caracterul său	Permanentă	Rezultă prin administrarea incorectă a îngrăşămintelor şi prin depozitarea necontrolată a unor deşeuri .
	Accidentală	Apare, de exemplu, prin spargerea unor conducte de transport a hidrocarburilor.
Durata de existenţă	Actuală	Este rezultatul unor activităţi recente.
	Veche (istorică)	Datează de mai mulţi ani.
Activităţile care o generează	Domestică	Este rezultatul deşeurilor solide şi lichide provenite din activităţile casnice sau din activitatea unor unităţi de servicii neracordate la un sistem special de tratare a deşeurilor
	Industrială	Are drept cauze frecvente depozitele de deşeuri din apele uzate industriale şi redepunerile din atmosferă .
	Agricolă	Se datorează, în mare parte, utilizării neraţionale, în agricultură a unor substanţe chimice de sinteză pentru obţinerea unor cantităţi superioare de produse agroalimentare.
	Prin transport	Este generată prin : - infiltrarea în sol a apelor poluate cu săruri, metale, azbest, hidrocarburi , spălate de pe căile rutiere; - tratarea tronsoanelor de cale ferată şi a şoselelor cu substanţe ignifuge care pot contamina solul; - depunerile unor poluanţi atmosferici rezultaţi în urma transportului aerian etc.

Dintre aceste forme de poluare a solului (tabelul IV.14.), trebuie remarcată, datorită particularităţilor pe care le prezintă, cea produsă prin intermediul agenţilor poluanţi din atmosferă. De exemplu, ca regulă generală solurile cele mai contaminate se situează în proximitatea surselor de poluare. Însă, pe măsură ce înălţimea coşurilor de evacuare a gazelor contaminante creşte, nivelul de contaminare a zonei din imediata apropiere a sursei de poluare scade, dar regiunea poluată se extinde în suprafaţă.

Scanned with OKEN Scanner

Nivelul poluării solului este puternic influenţat şi de regimul ploilor. Acestea „spală", în general ,atmosfera de agenţii poluanţi pe care – i depun pe sol . În acelaşi timp ploile „spală" şi solul , ajutând la vehicularea agenţilor poluanţi spre emisari. De asemenea , ploile favorizează şi contaminarea în adâncime a solului.

Nu este neglijabilă nici măsura în care poluarea solului depinde de vegetaţia care îl acoperă şi de natura sa (compoziţie chimică , temperatură , umiditate). Astfel, de exemplu, deosebit de importantă este influenţa manifestată de umiditatea solului asupra agenţilor poluanţi din sol pe care-i înlocuieşte în spaţiile dintre granulele din sol, aducându-i la suprafaţa particulelor, unde se evaporă mult mai rapid. Pe de altă parte, temperatura solului are efect negativ asupra persistenţei poluanţilor, prin aceea că favorizează evaporarea .

În etapa actuală , poluarea solului este aproape pretutindeni în lume destul de accentuată iar în anumite zone este deosebit de intensă. În România, din 900 000 hectare de sol agricol poluate chimic, 200 000 hectare sunt excesiv poluate, fapt ce le face total neproductive.

IV.3.2. TIPURI REPREZENTATIVE DE POLUANŢI AI SOLULUI

IV.3.2.1.Reziduuri menajere şi zootehnice

Reziduurile menajere şi zootehnice, cărora li se pot adăuga şi unele deşeuri provenite, în special, din industria alimentară , stau la baza poluării organice a solurilor.

Reziduurile menajere rezultă din activitatea cotidiană a oamenilor în locuinţe sau localuri publice, în cantităţi care sporesc , anual, în medie cu 2 – 3 %. În compoziţia lor predomină resturi alimentare , ambalaje , mase plastice, hârtie.

Reziduurile zootehnice sunt formate din dejecţii, furaje, biostimulatori, antibiotice etc. şi provin din activităţile de creştere a animalelor.

Reziduurile provenite din industria alimentară conţin , în principal , substanţe organice toxice.

Multe dintre substanţele componente ale acestor deşeuri sunt biodegradabile.

Procesele de degradare a acestor reziduuri , mediate de microorganismele telurice, sunt deosebit de intense şi parcurg cicluri diferenţiate, în funcţie de structura chimică a substanţelor componente, după cum urmează :

Scanned with OKEN Scanner

- hidraţi de carbon → glucoză → CO_2 şi H_2O ;
- lipide → acizi graşi şi glicerină ;

$$\downarrow$$
$$CO_2+H_2O$$

- proteine → polipeptide → acizi aminaţi → amoniac.

Apariţia amoniacului marchează sfârşitul proceselor propriu–zise de descompunere şi debutul etapelor de mineralizare, care presupun următoarele transformări :

- amoniac → nitriţi → nitraţi ;
- compuşi cu sulf → hidrogen sulfurat → sulfaţi ;
- compuşi cu fosfor → hidrogen fosforat → fosfaţi.

În cursul acestor procese de biodegradare apar şi numeroşi produşi intermediari , care, fie se acumulează în sol ca atare, fie se degradează mult mai lent.

Cantitatea de compuşi aflaţi în una dintre fazele proceselor de descompunere sau mineralizare , existentă la un moment dat într-un sol contaminat , raportată la un sol cu structură asemănătoare şi curat , constituie un indicator important al nivelului poluării sale organice .

Unul dintre cei mai sugestivi indicatori de poluare organică a unui sol este reprezentat de cifra sanitară. Cifra sanitară , care se mai numeşte şi indice Hlebnicov se exprimă prin raportul dintre cantitatea de azot teluric (azotul preluat din nitraţi şi înglobat în sol -azotul necesar creşterii plantelor) şi cantitatea de azot total existent în sol :

$$\text{Cifra sanitară} = \frac{N_{\text{organic teluric}}}{N_{\text{organic total}}}$$

Pe baza valorilor subunitare ale indicelui Hlebnicov (I.H.) nivelul poluării organice dintr-un sol se estimează astfel :

- sol nepoluat , dacă I. H. > 0,95 ;
- poluare redusă , pentru valori I.H. cuprinse între 0,85 – 0, 95 ;
- poluare medie , în cazurile în care I.H. variază între 0,75 – 0,85 ;
- poluare intensă , dacă I.H < 0,70.

Scanned with OKEN Scanner

IV.3.2.2. Agenţi biologici

Poluarea solului cu deşeuri organice este însoţită de o bogată floră microbiană , de proveniență umană sau animală, a cărei viabilitate este extrem de variată şi variabilă.

Principalele grupe de agenţi biologici poluanţi ai solului provin din :

- intestinul uman :
  - bacilul tific şi paratific ;
  - bacilii dizenterici ;
  - vibrionul holeric ;
  - virusurile poliomielitei;
  - virusul hepatic ;
  - streptococi, stafilococi, micrococi .
- intestinul animalelor – bacilul tetanic, botulinic, clostridiile.

Solul poluat cu aceşti agenţi poate constitui un important factor de transmitere a unor boli.

IV.3.2.3. Reziduuri anorganice – metale grele

Poluarea solului cu metale grele este datorată activităţilor de extracţie şi prelucrare a minereurilor neferoase, de obţinere a aluminiului, îngrăşămintelor chimice, cimentului şi arderii cărbunilor în termocentrale. Trebuie precizat că , în jurul termocentralelor pe cărbune metalele grele reţinute în sol pot fi intens solubilizate, datorită asocierii efectelor lor contaminante cu emisiile de SO_2, NO_x şi CO_2, generatoare de poluare acidă .

În tabelul IV.15. sunt prezentate efectele negative şi principalele caracteristici fizice ale metalelor grele cu potenţial de poluare a solurilor.

Cea mai mare contribuţie la reţinerea metalelor grele în sol o are *precipitarea* (figura IV.7.). Acumularea metalelor grele la interfaţa particulelor coloidale de sol, prin precipitare, depinde de pH – ul solului şi cel al apei interstiţiale. De asemenea, este deosebit de important nivelul concentraţiilor metalelor grele.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IV.15. Impactul poluant şi parametrii fizici ai unor metale grele

Metalul greu poluant	Efecte negative	Masa atomică	Densitatea g/cm^3	Punct de topire, ^{0}C	Punct de fierber, ^{0}C
Cromul (Cr)	- acţiune toxică asupra florei şi faunei ; - compuşii săi sunt iritanţi şi alergizanţi	52,01	7,19	1930	2300
Cobaltul (Co)	poluant cancerigen	58,90	8,90	1480	3100
Nichelul (Ni)	poluant cancerigen	58,71	8,90	1455	2900
Cuprul (Cu)	Cu^{2+} şi compuşii săi fac parte din categoria substanţelor chimice indezirabile	63,54	8,96	1083	2310
Zincul (Zn)	Zn^{2+} şi compuşii săi – substanţe chimice indezirabile	65,38	7,14	419,4	907
Cadmiu (Cd)	- toxicitate crescută; -potenţial mare de acumulare în ficat , rinichi	112,41	8.64	320,9	767,2
Mercur (Hg)	- toxicitate crescută; -poluant cu acţiune sistemică	200,59	13,546	- 38,9	356,5
Plumb (Pb)	- toxic; - tendinţă de acumulare în organism	207,19	11,288	327,43	1620

Scanned with OKEN Scanner

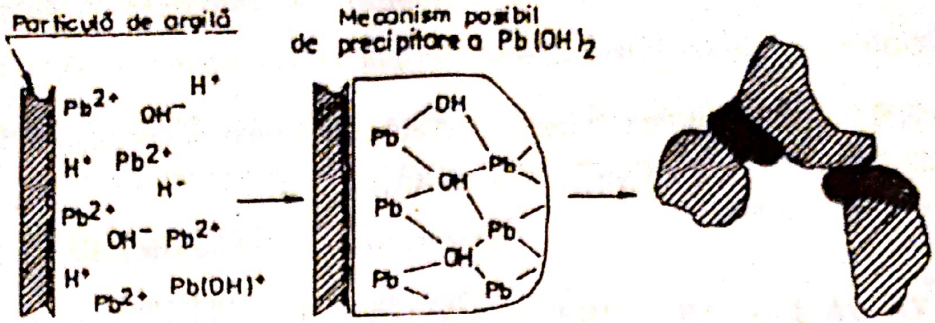


Figura IV.7. Reținerea Pb^{2+} în sol prin precipitare

Tendința concentrării diferitelor metale grele în soluri variază în funcție de caracteristicile acestora astfel :

NATURA SOLURILOR	SERIA DE AFINITATE
Bogate în acizi humici (pH 4 – 6)	Cu > Pb > Cd > Zn
Soluri minerale (pH = 5)	Pb > Cu > Zn >Cd
Soluri minerale (cu 20 – 40 g /kg substanțe organice)	Pb >Cu > Cd > Zn
Caolinitice (pH 5,5 – 7,5)	Cd > Zn > Ni

În anumite condiții , există premize de trecere a metalelor grele acumulate în sol în apele de suprafață şi subterane sau în culturile vegetale. De exemplu, în Japonia, s-a înregistrat o situație în care, orezul, al cărui conținut normal de cadmiu este de 0,15 mg/kg, a ajuns să conțină, ca urmare a concentrării acestuia, în sol circa 0,78 mg Cd/ kg orez.

IV.3.2.4. Reziduuri radioactive

Poluarea radioactivă a solurilor poate fi determinată de depunerile radioactive şi depozitarea reziduurilor bogate în izotopi.

Cea mai mare tendință de acumulare în sol , în cantități semnificative, o au în principal, stronțiul radioactiv şi cesiul radioactiv.

Efectele nedorite manifestate de reziduurile radioactive asupra solurilor se pot transfera , în mod periculos , şi asupra plantelor şi organismelor vii.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru evaluarea riscurilor generate de elementele radioactive pătrunse în sol (tabelul IV.16.), trebuie luate în considerare atât funcţiile solului cât şi caracteristicile poluanţilor.

Tabelul IV.16. Riscurile generate de un sol contaminat cu reziduuri radioactive

RISCURILE CONTAMINĂRII				
Element radioactiv cu potenţial de poluare	**Iradiere în exterior**	**Trecere în suspensie gazoasă**	**Absorbţie prin rădăcinile plantelor**	**Migrare spre acvifer**
^{137}Cs	Importantă	Foarte slabă	Moderată	Foarte lentă
^{90}Sr	Inexistentă	Foarte slabă	Destul de importantă	Lentă (câţiva ani)
^{131}I	Iniţial importantă , dar se reduce în câteva săptămâni	Vapori foarte diluaţi (pe timp frumos)	Inexistentă	Foarte rapidă pe timp ploios
Apă cu tritiu	Inexistentă	Vapori foarte diluaţi	Importantă	Foarte rapidă pe timp ploios
Ruteniu (Ru)	Destul de importantă	Slabă	Foarte slabă	Destul de lentă

Solul acţionează faţă de elementele radioactive astfel:

- ca suport de radioactivitate – solul constituie suprafaţă de emisie de radiaţii ;
- ca generator de praf, care încorporează elemente radioactive şi este antrenat în atmosferă de către vânt ;
- ca furnizor de ioni nutritivi pentru plantele, care preiau prin rădăcinile lor şi izotopii ;
- ca filtru: solul reţine, cu o eficienţă mai mare sau mai mică , elementele radioactive prezente în apa care se infiltrează spre pânzele freatice.

Expunerea la radiaţii ionizante, inhalarea prafului purtător de elemente radioactive, consumul de apă şi alimente (fructe, legume, lapte, carne etc.) contaminate poate aduce prejudicii sănătăţii oamenilor :

Scanned with OKEN Scanner

- efecte somatice : leziunea anumitor organe sau sisteme ;
- efecte genetice : asupra descendenţilor.

Efectele negative ale radiaţiilor ionizante se manifestă şi aspra animalelor (boli asemănătoare cu cele ale oamenilor, malformaţii, scăderea producţiei de lapte şi carne) şi plantelor (în special asupra legumelor verzi şi plantelor – încetinirea creşterii, modificări morfologice , uscare).

IV.3.3. AGRICULTURA ŞI INDUSTRIA – PRINCIPALELE ACTIVITĂŢI GENERATOARE DE POLUARE A SOLULUI

IV.3.3.1.Poluarea agricolă

Soluţia , de mare importanţa economică ,a utilizării unor substanţe chimice în agricultură a devenit sursa unor noi agenţi de poluare.

Îngrăşămintele (produse fertilizante) sunt substanţe minerale sau organice, simple sau complexe, naturale sau sintetice. Îngrăşămintele se aplică la suprafaţa solului sau pe plante , sub formă solidă sau lichidă şi pot îndeplini următoarele funcţii :
- de completare a necesarului de ioni nutritivi şi îmbunătăţire a condiţiilor de creştere şi dezvoltare a plantelor agricole ;
- de favorizare a descompunerii resturilor organice ;
- de intensificare a activităţii microbiologice ;
- de accentuare a fertilităţii solului.

Cea mai uzuală formă de clasificare a îngrăşămintelor este realizată pe baza criteriului chimic, care diferenţiază între :

- îngrăşăminte chimice (minerale) artificiale
  - *cu azot* (amoniac anhidru, sulfat de amoniu, azotat de sodiu, azotat de calciu, azotat de amoniu , uree etc.);
  - *cu fosfor* (fosfaţi naturali, făină de oase, superfosfat simplu, superfosfat concentrat , polifosfaţi);
  - *de potasiu* (silvinit, carnalit, cainit, clorură de potasiu, sulfat de potasiu);
  - *complexe şi mixte* (fosfaţi şi polifosfaţi de amoniu, nitrofosfaţi ,azotat de potasiu , fosfat de potasiu).

Scanned with OKEN Scanner

- îngrăşăminte organice naturale
  - *locale* (gunoi de grajd, urină , compost, gunoi de păsări , fecale);
  - *turba;*
  - *verzi.*

Tendința de a"forța" recoltele prin îngrăşăminte în cantitate mare determină vehicularea, de către ploi, a unei părți din excesul de specii chimice, neintrate în circuitul biologic al plantelor, spre râuri. Aici, în funcție de acțiunea biochimică specifică, se pot produce perturbări ale florei şi faunei. Prezența acestor substanțe nutritive în apă, în cantități mai mari decât în mod normal, conduce la promovarea excesivă a florei, cauzând eutrofizarea lor . Pe de altă parte, un conținut ridicat de nitrați în apa de suprafață sau freatică poate produce efecte vătămătoare la cei care le folosesc ca apă de băut şi, în special la sugari.

Pesticidele constituie o altă clasă de substanțe chimice, a căror utilizare vizează creşterea rentabilității agricole. Pesticidele se prepară prin încorporarea componentului activ (substanța de bază) în materiale inerte cum ar fi : argilă, silice , carbonat de calciu, solvenți sau compuşi tensioactivi.

Din punct de vedere al rolului efectiv pe care-l îndeplinesc, se disting :

- erbicide – pentru distrugerea buruienilor;
- insecticide – pentru distrugerea insectelor dăunătoare ;
- bactericide - împotriva bacteriilor şi a bolilor bacteriene ale plantelor ;
- fungicide – pentru distrugerea mucegaiurilor plantelor şi a unor ciuperci;
- defolianți – pentru căderea frunzelor ;
- zoocide –contra rozătoarelor.

Structura chimică a componentului activ diferențiază următoarele clase de pesticide :

- organoclorurate : aldrin , dieldrin, endrin , DDT, lindan, toxafen, metoxiclor;
- organofosforice : fention, diazinon, malation, paration, mevinphos ;
- carbamați : carbaryl , nabam;
- cu azot : derivați de uree, fenol , guanidină.

Pesticidele sunt greu solubile în apă şi stabile, iar rezistența la procesele de biodegradare este dependentă de structura chimică.

Scanned with OKEN Scanner

Chiar dacă s-ar realiza pesticide absolut specifice, nu pot fi neglijate problemele colaterale apărute prin perturbarea sistemului ecologic, ca urmare a distrugerii unei populații, ce constituie o verigă în rețeaua trofică a comunității ecologice.

Interesul economic şi de protecție a mediului impune ca atât îngrăşămintele cât şi pesticidele să rămână cât mai bine fixate în sol. În realitate, o parte din ele este purtată de vânt, o altă parte este spălată de ploi , iar restul se descompune în timp , prin oxidarea în aer sau sub acțiunea enzimatică a bacteriilor din sol. În tabelul IV.17. sunt prezentate unele date privind persistența în sol a unor pesticide uzuale.

Tabelul IV.17. Persistența unor pesticide în sol

INSECTICIDUL	TIMPUL NECESAR DISPARIȚIEI A 50% DIN DOZA ADMINISTRATĂ SOLULUI	TIMPUL ÎN CARE SE ATINGE CONCENTRAȚIA DE 0,1PPM (3% DIN DOZA ADMINISTRATĂ)
Aldrin	60 zile	
Carbaryl	30 zile	
Phorate	30 zile	
Paration	20 zile	90 zile
Metilparation	20 zile	30 zile
Malation		8 zile

Persistența pesticidelor este mai redusă în solurile cu un conținut mare de componenți minerali (nisipuri, argile) decât în solurile humice bogate în substanțe organice. În plus, în solurile cu un conținut mineral mare, pesticidele sunt mai puțin fixate, astfel încât acțiunea lor biologică este mai puternică.

În prezența umidității din sol, unele pesticide suferă reacții de hidroliză şi se distrug, produsul final al hidrolizei parationului fiind nitritul. În solurile bogate în materii organici , parationul este redus la aminoparation.

În scopul evitării riscurilor grave de poluare, se impune acordarea unei atenții deosebite şi metodologiei de aplicare a îngrăşămintelor şi pesticidelor. Astfel, îngrăşămintele trebuie să fie să fie utilizate în cantități rezonabile, în perioadele de dezvoltare a plantelor, când acestea sunt capabile să le asimileze cu maximum de eficacitate.

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce priveşte pesticidele, evitarea poluării este posibilă numai prin respectarea următoarelor reguli generale :

- a se utiliza cantitatea minimă necesară pentru distrugerea unui anumit tip de dăunător ;
- a se utiliza, pentru fiecare caz în parte, pesticidul cel mai eficace şi cu riscuri colaterale cât mai mici ;
- a se modifica formula amestecului administrat pe teren (prin diverse adausuri chimice), pentru a se asigura o mai bună persistenţă a pesticidului în sol.

IV.3.3.2. Poluarea industrială

În tabelul IV.18. sunt sintetizate principalele ramuri industriale care reprezintă o sursă puternică de răspândire pe sol a unor produşi cu dinamică pozitivă în poluare.

Tabelul IV.18. Principalii poluanţi industriali ai solului

Activitatea industrială	**Produşi cu impact poluant major asupra solurilor şi apelor subterane**
Industria extractivă a) extracţia petrolului şi a gazelor naturale b) extracţia sării geme în soluţie şi recristalizarea ei c) extracţia şi prepararea substanţelor minerale utile, metalifere, nemetalifere şi cărbuni d) extracţia şi prelucrarea de minerale radioactive.	▪ petrol brut , gaze naturale, noroi de foraj , materiale de cimentare; ▪ saramură (NaCl în soluţie) şi fluid izolant (produse petroliere), vapori salini şi praf de sare ; ▪ minerale şi roci sterile; ape uzate din mină şi de la preparare, impurificate cu minerale şi metale grele, acizi, baze, reactivi de flotaţie, de cianuraţie, de amalgamare şi de floculare (agenţi tensioactivi, cianuri, mercur, poliacrilamidă) ▪ ape de mină radioactive, nămoluri radioactive, minerale şi roci radioactive. ▪
Metalurgie feroasă a) siderurgie b) cocserie c) construcţii de maşini	▪ suspensii minerale, cărbune, cenuşă, cianuri , fenoli, ape acide ▪ fenoli, cianuri ▪ cianuri , fenol, petrol, ape alcaline

Scanned with OKEN Scanner

(contiunuare tabel IV.18.)	
Metalurgie neferoasă (Pb, Cu, Zn, Ca, Ni etc.)	▪ suspensii minerale, uleiuri, cianuri, acizi, metale grele , fluor)
Industria chimică anorganică (clor, sodă, acizi, îngrăşăminte anorganice)	▪ acizi, baze, metale grele
Industria chimică organică a) cauciuc b) polimeri c) detergenţi d) prelucrarea petrolului e) coloranţi, pesticide organice	 ▪ fenoli ▪ fenoli, acizi , mercur ▪ acizi, detergenţi ▪ petrol, fenoli, crezoli, mercaptani, sulfuri, săruri minerale ▪ metale grele, reziduuri
Materiale de construcţii	▪ ciment, azbest, suspensii minerale, acizi, baze, carburanţi
Centrale termoelectrice şi atomoelectrice	▪ ape calde, cenuşă, zgură
Industria alimentară (băuturi alcoolice, zahăr, carne, peşte)	▪ suspensii, alcaloizi vegetali, microorganisme, paraziţi etc.

Consecinţele acestei poluări constau ,în mare parte, în degradarea avansată a solului , fapt ce antrenează dificultăţi de reintegrare a acestuia în circuitul agricol. Pe de altă parte, poluarea industrială a solului favorizează trecerea unor substanţe toxice în apele subterane şi de suprafaţă ca şi în culturile vegetale , existând pericolul afectării grave a sănătăţii populaţiei.

Pentru evitarea scoaterii din circuitul agricol a unor importante suprafeţe blocate în halde şi alte tipuri de depozite de deşeuri industriale , s-au făcut eforturi considerabile pentru asigurarea de materii prime prin recircularea acestora. În acest context , *deşeurile solide* s-au dovedit *„o mică mină de importanţă economică şi ecologică”* prin a căror valorificare este posibil să se asigure o fracţiune majoră din cantităţile necesare de materii prime şi materiale .

Scanned with OKEN Scanner

IV.3.4. ASIGURAREA CALITĂȚII SOLURILOR

Prevenirea poluării solului este imposibilă fără cunoaşterea nivelului acesteia.

Există norme naționale şi internaționale, în care nivelurile concentrațiilor acceptabile pentru diferiți poluanți în sol sunt riguros stabilite, în funcție de fondul geochimic natural al zonei investigate, în două cazuri: de alertă şi de intervenție. Normele de referință pe plan mondial sunt cele aplicate în Olanda (tabelul IV.19.) şi în Canada (Quebec).

Pe baza indicatorilor de poluare , în cazul solurilor constatate poluate se pot lua o serie de măsuri de depoluare sau de salubrizare.

Tabelul IV.19 .Valorile orientative ale concentrațiilor unor poluanți în sol stabilite în normele olandeze (1994)

Poluant	Valoare de bază (ppm)	Valoare de intervenție (ppm)	Poluant	Valoare de bază (ppm)	Valoare de intervenție (ppm)
METALE			**METALE**		
Crom (Cr)	100	380	Arsen (As)	29	55
Cobalt (Co)	20	280	Cadmiu (Cd)	0,8	12
Nichel (Ni)	35	210	Bariu (Ba)	200	625
Cupru (Cu)	36	190	Mercur(Hg)	0,3	10
Zinc (Zn)	140	720	Plumb (Pb)	85	530
POLUANȚI MINERALI			**PESTICIDE**		
Cianuri (libere)	1	20	DDT /DDE/DDD	0,0006	4
Cianuri com-plexate (pH<5)	5	650	Aldrin	0,0025	–
Cianuri com-plexate (pH>5)	8	50	Maneb	–	35
COMPUŞI AROMATICI			Atrazin	0,05µg/kg	6
Benzen	0,05	1	Endrin	0,001	–
Toluen	0,05	130	Carbaril	–	5
Fenoli	0,05	40	Carbofuran	–	2

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabel IV.19.)					
HIDROCARBURI POLICICLICE			**ALȚI COMPUȘI**		
Naftalină	0,015	–	Stiren	0,1	100
Antracen	0,050	–	Piridină	0,1	1
Crisen	0,020	–	Uleiuri minerale	50	5000

În cadrul ansamblului de măsuri necesare pentru readucerea solului în condiții igienice, o atenție deosebită se acordă posibilităților de anihilare completă a nocivității reziduurilor. În acest context, principalele operații vizează:

- colectarea reziduurilor ;
- îndepărtarea reziduurilor;
- neutralizarea reziduurilor.

Modul de realizare a acestor operații diferă de la un caz la altul , în funcție de natura şi compoziția deşeurilor

IV.3.4.1. Noi tendințe – tratarea enzimatică a reziduurilor

Utilizarea *enzimelor* oferă alternative în tratarea deşeurilor, prin care poate fi realizată o îndepărtare selectivă a poluanților. *Enzimele* sunt compuşi de natură proteică cu acțiune catalitică asupra anumitor transformări chimice din biosisteme. Substanța asupra căreia acționează enzima se numeşte substrat. Enzimele pot funcționa ca biocatalizatori în două cazuri :

- în celula vie unde s-au format ;
- în exteriorul mediului care le-a generat – enzimele conținute în secreții sau cele care acționează *in vitro*.

Enzimele sunt deosebit de eficiente în concentrații mici, accelerând atingerea echilibrului unor reacții chimice, la sfârşitul cărora se regăsesc integral. Ele determină viteze mari de reacție în condiții fizico – chimice blânde (temperatură, pH, presiune). Se caracterizează prin *specificitate de reacție* (capacitatea de a cataliza un anumit tip de reacție) şi *specificitate de substrat* (acționează numai asupra anumitor formațiuni chimice).

Procedeele de depoluare valorifică specificitatea enzimelor pentru un anumit substrat sau pentru compuşi înrudiți, fapt care oferă posibilitatea utilizării de reactivi

Scanned with OKEN Scanner

chimici eficienți din punct de vedere stoechiometric și a eliminării riscului reacțiilor secundare, în condiții de reproductibilitate și economicitate.

Enzimele acționează asupra poluanților „recalcitranți" pentru a-i îndepărta prin precipitare sau prin transformare în alți produși, cu acțiune poluantă redusă sau care pot fi ulterior eliminați prin procedee clasice. Deși obiectivul utilizării enzimelor este reducerea toxicității poluanților, există date de literatură care indică și cazuri de creștere a acesteia.

Aplicațiile ecologice ale enzimelor vizează:

• îndepărtarea produșilor chimici specifici dintr-un amestec complex de reziduuri , etapă care precede tratamentul biologic al acestuia;

• eliminarea compușilor chimici aflați în concentrații mici în amestecuri pentru care nu poate fi aplicată tratarea biologică ;

• epurarea finală a apelor uzate;

• tratarea deșeurilor ocazionale, după deversare în locuri izolate;

• epurarea unui volum mic de apă uzată , dar cu o concentrație mare în punctul de deversare, în scopul evitării unor serii de interacțiuni cu materiale poluante din alte instalații ;

• transformarea *in situ* cu enzime a poluanților din ape subterane impurificate sau din soluri.

În tabelul IV.20. sunt prezentate câteva exemple reprezentative de enzime utilizate în operații de depoluare. Pentru eficientizarea procesului de depoluare se impune asigurarea controlului condițiilor de reacție. Compoziția și volumul apelor reziduale pot varia în limite largi, în perioade scurte de timp, existând pericolul inhibării activității enzimatice.

Majoritatea deșeurilor industriale sau menajere nu sunt sterile. Deoarece pH – ul și temperatura pot fi, în aceste condiții, în afara limitelor domeniului optim, este necesară anticiparea degradării microbiene a enzimelor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul IV.20. Exemple de tratare enzimatică a reziduurilor

ENZIMA	APLICAȚII ECOLOGICE
AZOREDUCTAZE CELULAZE CIANAMIDAZE DEPOLIMERAZE LACTAZE PEROXIDAZE FOSFOESTERAZE POLIFENOLOXIDAZE	Procese *in vitro* de tratare a deșeurilor de : • coloranți organici ; • insecticide; • îngrășăminte ; • amine
HIDROLAZE	Tratarea reziduurilor de pesticide organo – fosforice
LACTAZĂ PEROXIDAZĂ POLIFENOL – OXIDAZĂ	Tratarea apelor reziduale fenolice
ENZIMELE DE CONVERSIE A AMIDONULUI	-Creşterea performanțelor în epurarea biologică a apelor uzate provenite din industria alimentară ; - Transformarea nămolurilor în compuşi organici solubili biodegradabili
TRIPSINA	Solubilizarea materialului solid provenit din instalații de epurare a apelor uzate
DEPOLIMERAZĂ	Îmbunătățirea capacității de deshidratare a biomasei reziduale din procesele de epurare biologică
ENZIME EXTRACELULARE produse de unele specii de *Streptomyces*	Conversia fracțiunii polietilenice a materialelor plastice degradabile

Datorită distrugerii sale după o anumită perioadă de utilizare, costul enzimei trebuie să fie cât mai mic. Costul procesului de depoluare este influențat şi de stabilitatea enzimei în timp şi în condițiile de reacție .

De interes industrial sunt enzimele extracelulare, a căror comercializare presupune procedee simple de prelucrare. Se remarcă existența unui spectru larg de enzime microbiene, care, deşi pot fi utilizate pentru transformarea poluanților prin procese catalitice *in vitro* , nu pot fi extinse la scară industrială.

Scanned with OKEN Scanner

Deşi sunt însoţite de numeroase dificultăţi, procesele de depoluare enzimatică se particularizează prin :

- simplitate operaţională;
- selectivitate ;
- fiabilitate ;
- economicitate.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. I. Andone,„ Epurarea apelor uzate industriale", vol. II, Editura TEHNICĂ, Bucureşti, 1989.
2. D. Bîlbă, L. Tofan , „Chimie analitică şi analiză instrumentală (metode chimice). Lucrări practice", Editura PERFORMANTICA ,Iaşi , 2003
3. D.Bîlbă, L. Tofan, „Chimie analitică şi analiză instrumentală (metode instrumentale) – lucrări practice" , Editura PERFORMANTICA, Iaşi , 2004.
4. L.I. Ciplea , Al. Ciplea, „Poluarea mediului ambiant",Editura TEHNICĂ, Bucureşti, 1978.
5. R. Cuciureanu , „Chimia şi igiena mediului şi alimentului", Editura JUNIMEA, Iaşi, 2001
6. M. Dima, „Epurarea apelor uzate", Editura JUNIMEA , Iaşi , 1998.
7. Gh. Duca , I. Scurlatov , A. Misiti , M. Macoveanu , M. Surpăţeanu , „Chimie ecologică", Editura MatrixRom , Bucureşti , 1999
8. „Enciclopedia de Chimie", Editura ŞTIINŢIFICĂ ŞI ENCICLOPEDICĂ, Bucureşti ,198 – 1988.
9. V.M .Gorduza , L. Tofan, D. Şuteu , E.V. Gorduza , „Biomateriale – Biotehnologii – Biocontrol" , Editura CERMI , Iaşi , 2002
10. S.E. Manahan, „Fundamentals of Environmental Chemistry", second edition
11. S: Mănescu , M. Cucu , I. Diaconescu , „Chimia sanitară a mediului", Editura MEDICALĂ, Bucureşti , 1994.
12. Gh. Neag, „Depoluarea solurilor şi apelor subterane", Casa Cărţii de Ştiinţă , Cluj – Napoca, 1997.
13. C.D.Nenițescu, „Chimie generală", Editura DIDACTICĂ şi PEDAGOGICĂ, Bucureşti, 1978
14. C. Pătroescu, M. Cucu , I. Gănescu, „Analiza apelor", Editura SCRISUL ROMÂNESC , Craiova , 1980
15. M. Surpăţeanu , „Chimia Mediului" , curs litografiat , Universitatea Tehnică „Gh. Asachi" Iaşi , 1999.
16. M. Surpăţeanu , C. Zaharia , „Metode de analiză a calităţii factorilor de mediu", Editura T, Iaşi , 2002
17. L. Tofan, D. Şuteu , „Chimie analitică I", curs litografiat , Universitatea Tehnică „Gh. Asachi" Iaşi , 2001
18. I. Williams, „Environmental Chemistry. A modular approach", John Willey Ltd, 2001

Scanned with OKEN Scanner